

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
CAMPUS DIADEMA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E
FARMACÊUTICAS**

ADRIANO RODRIGUES DE ARAUJO

**“Um estudo de caso sobre a contaminação por
pentaclorofenol e derivados no Parque do Perequê
(Cubatão/SP)”**

DIADEMA – SP

2018

ADRIANO RODRIGUES DE ARAUJO

**“Um estudo de caso sobre a contaminação por
pentaclorofenol e derivados no Parque do Perequê
(Cubatão/SP)”**

Projeto de Pesquisa do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Ciências Ambientais, ao Departamento de Ciências Exatas e da Terra – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas; Setor de Ciências Ambientais, da Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Elael Bonini Viana

DIADEMA – SP

2018

Araújo, Adriano Rodrigues de

“Um estudo de caso sobre a contaminação por pentaclorofenol e derivados no Parque do Perequê (Cubatão/ SP)”/ Adriano Rodrigues de Araujo. – Diadema, 2018. 156 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Ambientais) – Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, 2018.

Orientador: Helio Elael Bonini Viana

1. Atenuação Natural. 2. Pentaclorofenol 3. Organoclorados I. Título.

CDD 628.55

ADRIANO RODRIGUES DE ARAUJO

**“Um estudo de caso sobre a contaminação por
pentaclorofenol e derivados no Parque do Perequê
(Cubatão/SP)”**

Trabalho de Conclusão de Curso julgado e aprovado como exigência parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciências Ambientais, ao Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Helio Elael Bonini Viana (Orientador)

Prof. Dr. Fabio Braz Machado

Prof. Dr. José Guilherme Franchi

DIADEMA

2018

**Dedico este trabalho à minha família e meu orientador, que muito me apoiaram
e me incentivaram a realizá-lo.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, protetor dos meus caminhos, por mais esse feito.

A minha mãe Francisca, pela sua dedicação e auxílio nos meus estudos e por seu amor incondicional.

As minhas tias Nazaré e Rozinete por todo apoio nesses anos e pela grande preocupação com meus estudos e pelo amor que sempre tiveram por mim.

Ao professor Helio Bonini, meu orientador, pela sabedoria e determinação com que me orientou durante a realização de toda nossa pesquisa e deste trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório Igor e Riad, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da pesquisa, até quando tudo dava errado e as risadas eram garantidas.

A meu amigo Thiago Vidoca, que me acompanha desde o primeiro ano de Ciências Ambientais e sempre esteve presente nos melhores e nos piores momentos desta caminhada.

Aos meus queridos professores do curso Ciências Ambientais, que me acolheram da melhor forma possível.

Ao pessoal do NATEPE/UNIFESP por todo apoio no período da pesquisa.

Agradeço a todos os professores e tutores (virtuais e presenciais), em especial à Professor Dr. Fabio Braz Machado, pelos comentários precisos que nortearam este trabalho e a Profa. Dra. Cristina Freire Nordi ;e seus alunos de pós-graduação Matheus Ribeiro; Beatriz pela contribuição e empréstimo da sonda multiparâmetros de Departamento de Ecofisiologia e Monitoramento Ambiental.

“Uma experiência nunca é um fracasso pois sempre vem demonstrar algo ”

(Thomas Alva Edison)

RESUMO

O Parque Perequê (Cubatão, São Paulo/SP) foi concebido em uma região repleta de áreas consideradas como contaminadas pela CETESB. Uma dessas áreas, localiza-se na região do Parque Perequê, é sabidamente por biocidas. Dentre essas substâncias, foi diagnosticado que o pentaclorofenol (PCF) está acima dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ). Apesar de não justificar uma intervenção, é importante se conhecer como que os processos de atenuação natural – dispersão, vaporização, degradação biótica, degradação abiótica e adsorção – atuarão sobre o PCF e seus derivados, tendo em vista que os valores dentro de um parque devem ser inferiores aos VRQs para o solo. Dessa maneira, foram levantadas características hidrogeoquímicas da área, consultando, para isso, informações de uma área vizinha ao Parque Perequê, a qual é ocupada atualmente pela empresa Rhodia/Clorogil S/A, e também realizando análises de pH em amostras de solo coletadas no Parque. Nesse contexto, o Parque Ecológico do Perequê (Cubatão/SP), o qual apresenta está contaminado por substâncias diversas, pode servir como exemplo para o estudo de aplicação da atenuação natural, já que a utilização de outras técnicas é muito dispendiosa. Com base nisso, este presente trabalho focará no estudo de uma área contaminada com biocidas, localizada nos bairros do Perequê e de Areias, na cota 200 do município de Cubatão (SP), nas encostas da Serra do Mar; vizinho ao Polo Industrial de Cubatão. O terreno em questão, apresentado contaminação por pentaclorofenol (PCF) e derivados acima dos VRQ para um solo conforme consta no Relatório de Áreas Contaminadas da CETESB (ano base 2016). Logo, os estudos do mecanismo de atenuação natural dos compostos citados podem servir como fundamento para verificar o risco de contaminação de águas subterrâneas da região e, conseqüentemente, da área referente ao Bairro de Rio Perequê (Cubatão/SP).

Palavras-chave: Atenuação Natural, Pentaclorofenol, Cubatão, Parque Ecológico do Perequê.

ABSTRACT

The Perequê Park (Cubatão, São Paulo / SP) was conceived in a region full of areas considered as contaminated by CETESB. One of these areas is located in the Perequê Park region, known as biocides. Among these substances, it was diagnosed that pentachlorophenol (PCF) is above the Reference Quality Values (VRQ). Although it does not justify an intervention, it is important to know that the processes of natural attenuation - dispersion, vaporization, biotic degradation, abiotic degradation and adsorption - will act on the PCF and its derivatives, considering that the values within a park must be lower than the VRQs for the soil. In this way, hydrogeochemical characteristics of the area were surveyed, for this purpose, data from monitoring wells and other information of an area near the Perequê Park, which is currently occupied by the company Rhodia / Clorogil S /A, and conducting pH analyzes in soil samples collected at this Park. In this context, the Perequê Ecological Park (Cubatão / SP), which presents some dozens contaminants by different substances, can serve as an example for the study of the application of natural attenuation, since the use of other techniques is very expensive. Based on this, this work will focus on the study of a biocidal contaminated area, located in the district of Perequê and Areias, at 200 quota of the municipality of Cubatão (SP), on the slopes of Serra do Mar; neighbor to the Industrial Pole of Cubatão. The land in question, presented contamination by pentachlorophenol (PCF) and derivatives above the VRQ for a soil as stated in the CETESB Contaminated Areas Report (base year 2016). Therefore, the studies of the natural attenuation mechanism of the cited compounds can serve as a basis to verify the risk of groundwater contamination of the region by the same and, consequently, of the area related to the Rio Perequê Neighborhood (Cubatão / SP).

Keywords: Natural Attention, Pentachlorophenol, Cubatão, Perequê Ecological Park.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- Geologia da Baixada Santista - escala 1:750.000.....	pagina 21
FIGURA 2- Mapa Hidrogeológico da Região Sudeste.....	página 22
FIGURA 3- Posições dos principais rios de Cubatão/SP.....	página 24
FIGURA 4- Macrozoneamento de Cubatão/SP.....	página 26
FIGURA 5- Diagrama Triangular.....	página 35
FIGURA 6- Conjunto de Peneira para Solo (ABNT EB-22).....	página 36
FIGURA 7- Escalas Texturais (ABNT 6502/95).....	página 37
FIGURA 8- CDG-Curva de Distribuição Granulométrica (ABNT NM248).....	página 37
FIGURA 9- Exemplo de Curva Distribuição Granulométrica do Solo (ABNT NM285).....	página 38
FIGURA 10a e 10b - Identificação do tipo de solo e graduação através da CDG Curva de Distribuição Granulométrica.....	página 38-39
FIGURA 11- Exemplo de Aquíferos quanto a porosidade.....	página 41
FIGURA 12- Mapa Hidrogeológico do Estado de São Paulo.....	página 45
FIGURA 13- Distribuição das unidades aquíferas SAC e SASL em Cubatão/SP.....	página 45
FIGURA 14- Foto do Rio Perequê, jusante do Parque Ecológico do Perequê.....	página 48
FIGURA 15- Foto do evento de enchente ocorrido no PEP no verão de janeiro/2012.....	página 49
FIGURA 16- Imagem do PEP com localização das Areas Contaminadas Proximas.....	página 51
FIGURA 17- Zoneamento do Plano de Manejo do PEP.....	página 52
FIGURA 18- Formula química do Pentaclorofenol (PCF).....	página 54
FIGURA 19- Fluxograma do Pentaclorofenol.....	página 55
FIGURA 20- Diagrama de Eh x pH	página 64
FIGURA 21- Mecanismo para a Degradação do Pentaclorofenol em cultura de bactérias.....	página 76
FIGURA 22- Mecanismo para a Fotodegradação do Pentaclorofenol em solução aquosa.....	página 77
FIGURA 23- Mecanismo para a degradação do Pentaclorofenol no solo.....	página 78
FIGURA 24- Imagem do Parque Ecológico do Perequê com a localização das areas contaminadas listadas no quadro 3.....	página 82
FIGURA 25- Distancia em metros entre os empreendimentos Potencialmente contaminados em relação aos pontos de monitoramento do PEP (Cubatão -SP).....	página 87
FIGURA 26- Mapa Territorial da Cidade de Cubatão/SP.....	página 89
FIGURA 27- Localização dos pontos de coleta das amostras.....	página 91
FIGURA 28- Processos de Análise Granulométrica.....	página 100
FIGURA 29- Estrutura hipotética do ácido húmico.....	página 106
FIGURA 30- Diagrama Triangular acrescido com pontos de coleta (USDA,2018).....	página 108
FIGURA 31- Procedimento de determinação do pH das amostras do solo.....	página 111
FIGURA 32- Diagrama de Eh x pH (adaptado).....	página 114

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1- Características do Pentaclorofenol	página 52
QUADRO 2- Padrões de Qualidade para solos e águas subterrâneas.....	página 55
QUADRO 3- Informações com Base nas Áreas Contaminadas da CUBATÃO.....	página 80-84
QUADRO 4- Localização em UTM dos Pontos de Coletas de Amostras e Poços.....	página 101
QUADRO 5- Dados dos Parâmetros Físicos das Amostras de Solo e Água do Parque Ecológico do Perequê (Cubatão/SP).....	página 102
QUADRO 6- Análise de pH através da Leitura das Amostras Químicas de Solos Contaminados do Parque Ecológico do Perequê (Cubatão/SP).....	página 102
QUADRO 7- Classificação Granulométrica das Amostras de Solo do Parque Ecológico do Perequê (Adaptado).....	página 105
QUADRO 8- Relação entre processos oxidativo e potencial de oxirredução (Eh).....	página 113

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Súmula de Sufixos aplicados aos Símbolos de Horizontes e Camadas.....	página 29-32
TABELA 2- Tamanho e área superficial de partículas do solo.....	página 34
TABELA 3- Características do Sistema Aquífero presentes no UGRHI-7.....	página 44
TABELA 4- Vazões de Longo Prazo e Q7,10 das sub-bacias dos Rios Perequê e Cubatão no Estado de São Paulo.....	página 46
TABELA 5- Evolução de IQA por ponto de monitoramento em Cubatão/SP.....	página 47
TABELA 6- Relação das Leis e decretos municipais pertinente ao PEP.....	página 53
TABELA 7- Produtos registrados como fungicidas que apresentam o princípio ativo PCFNa.....	página 56
TABELA 8- Valores constantes de velocidade e tempo meia-vida para fenois clorados.....	página 79
TABELA 9- Tabela de Leitura a combinação medidor/sonda.....	página 93
TABELA 10- Interpretação dos Valores de pH do solo.....	página 103
TABELA 11- Valores característicos do solo Local.....	página 108
TABELA 12- Fatores de retardamento para as condições do site.....	página 110
TABELA 13- Efeito do estado de redução do solo sobre as plantas.....	página 116
TABELA 14- Distribuição de microrganismos em vários horizontes do perfil do solo.....	página 117

LISTA DE SÍMBOLOS

°	Grau
°C	Graus Celsius
'	Minuto
%	Porcentagem
”	Segundo
Al	Alumínio
$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$	Acetato de Amônio
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	Difenilamina
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Fenolftaleína
$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$	Azul de Brotimol
Ca	Cálcio
cal	Caloria
CaCl_2	Cloreto de Cálcio
CEp	Condutividade Elétrica de pasta saturada
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Álcool Etílico Absoluto
cm	Centímetro
dS	Decisiemens
Fe	Ferro

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	Sulfato Ferroso Amoniacal
g	Grama
H	Hidrogênio
h	Hora
H_2O	Água
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_3PO_4	Ácido Ortofosfórico
HCl	Ácido Clorídrico
K	Potássio
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
Kg	Quilograma
km	Quilômetro
km^2	Quilômetros quadrados
L	Litro
M	Molaridade
m	Metro
m%	Saturação por alumínio
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mmol_c	Milimol de carga
mol	Quantidade de matéria
Mg	Magnésio

Mn	Manganês
N	Normal
Na	Sódio
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetato de Sódio
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
$(\text{NaPO}_3)_6$	Hexametáfosfato de Sódio
ph	Potencial hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
PST%	Saturação por Sódio
rpm	Rotações por minuto
S	Soma de bases
s	Segundo
u	Unidade de massa atômica
V%	Saturação por bases

NOMENCLATURA

Simbolo	Descrição	
A	Area	[L]
Dx	Coeficiente de dispersão longitudinal	[L ² /t]
Dy	Coeficiente de dispersão transversal	[L ² /t]
D*	Coeficiente de difusão aparente	[L ² /t]
dg	Dimensão do grão	[L]
C	Concentração	[M/L ³]
E	Emissão média	[L ³ /t]
F	Fluxo de massa por unidade de tempo	[M/L ²]
H	Constante de Henry	[ML ² T ⁻² mol ⁻¹]
h	Profundidade	[L]
i	Gradiente hidráulico	
Kd	Coeficiente de Partição	[L ³ /M]
Koc	Fator de adsorção para o carbono orgânico no solo	
Kow	Coeficiente de partição octanol-água	
n	Porosidade	
Rf	Fator de retenção	
V	Velocidade	[L/t]
T	Taxa de Transferência	[L ² /t]
t	Tempo	T

Símbolos gregos

Símbolo	Descrição	
α	Dispersividade	[L ² t ⁻¹]
ω	Coeficiente empírico para difusão	[ML ⁻² t ⁻²]
ρ	Densidade	[ML ⁻³]

--

Números Adimensionais

Símbolo	Descrição
Pe	Número de Peclet ($dg.Vx/D^*$)

Abreviações

Símbolo	Descrição
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PCF	Pentaclorofenol
PCFNa	Pentaclorofenato de sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
TOC	Carbono Orgânico Total
VRQ	Valor referência de qualidade
VI	Valor de intervenção
WRB	<i>World Reference Base for Soil Resources</i>
PEP	<i>Parque Ecológico do Perequê</i>
	<i>Parque Estadual da Serra do Mar</i>
PESM	
SEMAM	<i>Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Cubatão</i>

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL E HIPÓTESE.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. GEOMORFOLOGIA REGIONAL.....	21
3.2. HIDROGRAFIA REGIONAL.....	22
3.3. ASPECTOS CLIMÁTICOS.....	24
3.4. ORDENAMENTO TERRITORIAL.....	24
3.5. TIPOS DE SOLOS.....	26
3.6. HIDROGEOLOGIA.....	39
3.6.1. <i>Geologia e Hidrogeologia Regional</i>	42
3.6.2. <i>Dados hidrogeológicos da região</i>	46
3.7. DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO PEREQUÊ.....	46
3.8. DADOS DO PARQUE ECOLÓGICO DO PEREQUÊ (PEP).....	49
3.8.1 <i>Legislação do Parque Ecológico do Perequê</i>	51
3.9. PROPRIEDADES DO PENTACLOROFENOL (PCF).....	53
3.10. POTENCIAL HIDROGENIÔNICO.....	57
3.11. CLASSIFICAÇÃO DE BIOCIDAS SEGUNDO OS VALORES PKA.....	59
3.12. POTENCIAL REDOX.....	61
3.13. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE POLUENTES.....	65
3.13.1. <i>Advecção</i>	65
3.13.2. <i>Gradiente de concentração ou Difusão Molecular</i>	66
3.13.3. <i>Mistura mecânica ou dispersão</i>	67
3.13.4. <i>Dispersão Hidrodinâmica</i>	68
3.13.5. <i>Mecanismos de Atenuação Natural</i>	68
3.13.6. <i>Dispersão</i>	69
3.13.7. <i>Adsorção e absorção</i>	71
3.13.8. <i>Volatilidade</i>	73
3.14. DEGRADAÇÕES BIÓTICA E ABIÓTICA.....	74
3.15. FOTODEGRADAÇÃO OU DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA.....	78
3.15.1. <i>Degradação do pesticida PCF</i>	79
3.16. ÁREAS CONTAMINADAS PRÓXIMAS.....	82
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	87
4.1. ÁREA DE ESTUDO.....	88
4.2. COLETA DE AMOSTRAS.....	90
4.2.1. <i>Coleta de amostras no solo e sedimento</i>	90
4.2.2. <i>Amostragem em água</i>	92
4.2.3. <i>Sonda Multiparâmetros</i>	92
4.3. PREPARO DE AMOSTRAS.....	98
4.3.1. <i>Amostragem em solo</i>	98
4.3.2. <i>Caracterização Granulométrica</i>	98
4.3.3. <i>Procedimentos pH em Água – Protocolo EMBRAPA 1997</i>	102
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.1. O PARQUE ECOLÓGICO DO PEREQUÊ.....	103
5.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	105
5.3. ANÁLISE DO PH E DISTRIBUIÇÃO DO PCF E DERIVADOS NO SOLO NO PARQUE.....	108
5.4. ANÁLISE DO PH E DISTRIBUIÇÃO DO PCF E DERIVADOS NO SOLO E NO MEIO AQUOSO (SEDIMENTO E ÁGUA SUBTERRÂNEA).....	111

5.4.1.	<i>Rio Perequê</i>	111
5.4.2.	<i>Análise in situ da água do Rio Perequê - Parque Ecológico do Perequê (PEP)</i>	112
5.5.	MICRORGANISMOS NO SOLO.....	116
5.6.	FORMAÇÃO DE DERIVADOS DO PENTACLOROFENOL (PCF).....	120
6.	CONCLUSÃO.....	121
	REFERENCIAS.....	123
	ANEXO A – LOCALIZAÇÃO DE CUBATÃO E SÃO VICENTE NA RM SSP.....	139
	ANEXO B – LOCALIZAÇÃO DO PARQUE ECOLÓGICO DO PEREQUÊ.....	140
	ANEXO C – MÉDIA ANUAL DOS ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA.....	141
	ANEXO D – EVOLUÇÃO DO IQA POR PONTO DE MONITORAMENTO EM CUBATÃO/SP	142
	ANEXO E – JORNAL A TRIBUNA- MATÉRIA “RIO PEREQUÊ, EM CUBATÃO, APRESENTA ESPUMA BRANCA”	143
	ANEXO F– AÇÃO CIVIL PÚBLICA CONTRA A RHODIA S/A.....	145
	AÇÃO CIVIL PUBLICA CONTRA A RHODIA S/A.....	145
	ANEXO G - LEGISLAÇÃO APLICADA ÀS ÁREAS CONTAMINADAS.....	146

1. INTRODUÇÃO

As preocupações com o meio ambiente estão cada vez maiores em virtude da certeza que as atividades humanas são responsáveis pelas alterações ambientais (Reginatto *et al.*, 2011).

Sendo assim, o problema da contaminação de águas subterrâneas por compostos químicos tem intensificado a busca por tecnologias capazes de remediar tais poluentes (Sato *et al.*, 2001). A contaminação por organoclorados, por exemplo, ainda é um desafio para os pesquisadores, por se tratarem de compostos de alta persistência e toxicidade conhecida (Arruda *et al.*, 2008). A alocação de recursos técnicos e financeiros para o desenvolvimento de projetos deste âmbito, tanto para o solo quanto para a água subterrânea; pode chegar a alguns milhões de reais, em se tratando de casos complexos. Portanto, as metodologias de avaliação de risco à saúde humana, aliadas a tecnologias de remediação de alta eficiência e baixo custo, configura o arranjo mais adequado para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas (Queiroz *et al.*, 2007).

Tendo em vista o Gerenciamento de Áreas Contaminadas, diversas técnicas vêm sendo aplicadas com o propósito de atenuar os contaminantes presentes em fase sólida e/ou líquida, com destaque para o bombeamento e tratamento, a extração multifásica, a recuperação de fase livre e a atenuação natural monitorada.

A opção pelo estudo da atenuação natural, a mais econômica dentre as técnicas, deve obrigatoriamente levar em conta a possibilidade de redução da concentração de um contaminante por processos físicos, químicos e biológicos naturais.

Nesse contexto, o Município de Cubatão/SP, com dezenas de áreas contaminadas por substâncias diversas, apresenta áreas contaminadas por biocidas, como o Parque Ecológico do Perequê, vizinho ao Polo Industrial de Cubatão (**ANEXO A**). O terreno em questão, apresentado contaminação por pentaclorofenol (PCF) e derivados acima dos VRQ para um solo conforme consta no Relatório de Áreas Contaminadas da CETESB (ano base 2016). Logo, os estudos do mecanismo de atenuação natural dos compostos citados podem servir como fundamento para verificar o risco de contaminação do solo e águas

subterrâneas da região e, conseqüentemente, da área referente ao bairro do Perequê (Cubatão/SP).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral e Hipótese

O objetivo deste projeto é contribuir para o estudo de mecanismos envolvidos na transferência e na fixação de um pesticida organoclorado em dois diferentes meios: água subterrânea e do escoamento superficial e solo contaminado.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o efeito das alterações nas características do solo sobre a degradação de pentaclorofenol;
- Identificar a presença de fungos basidomicetes e actinomicetes que influência a presença do pentaclorofenol e derivados no solo;
- Calcular o fator de retenção do pentaclorofenol nas condições do site;
- Fornecer subsídios para a Gestão Ambiental do Parque Ecológico do Perequê (Cubatão/SP).

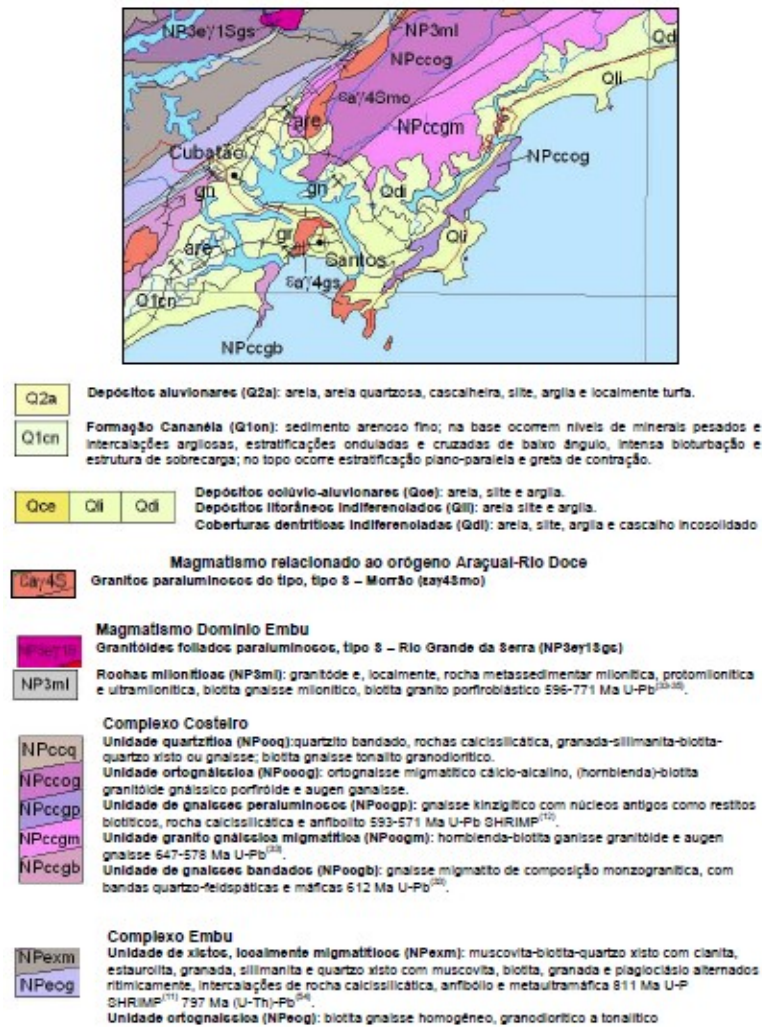
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Geomorfologia Regional

A área de estudo está inserida nas Unidades Morfoestruturais Bacias Cenozóicas, subunidade de morfoestrutural de Planície Litorânea Santista.

As planícies litorânea apresentam altimetrias entre 0 e 20 metros e declividade inferiores a 2%. São formadas por sedimentos inconsolidados e sedimentos fluviais arenoso-argilosos também inconsolidados, além de cascalhos. São áreas que apresentam baixa densidade de drenagem, conforme o mapa geológico da figura 1.

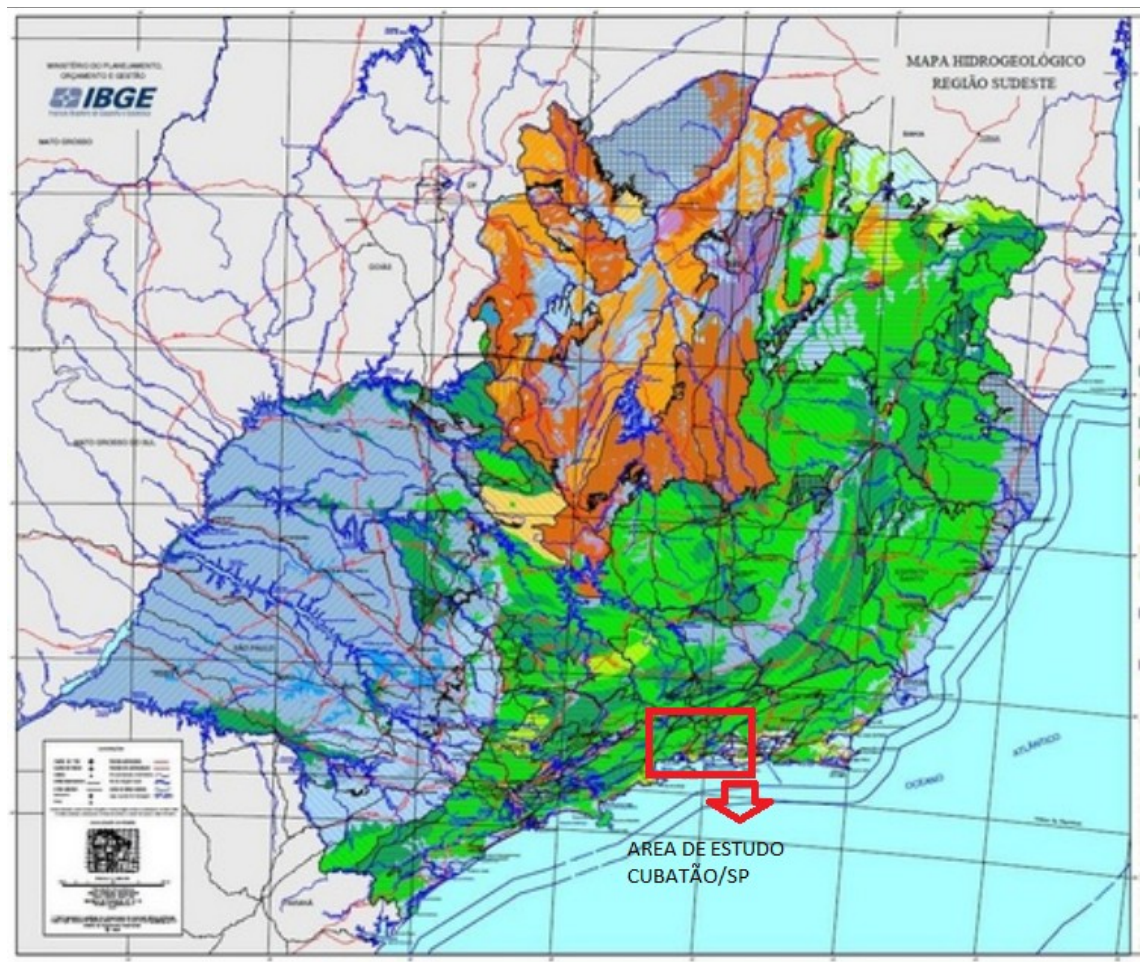
Figura.1 Geologia da Baixada Santista – escala 1:750.000



Fonte: Modificado Perrota *et al.*, 2005 apud Ferreira et al., 2008.

A figura 2 ilustra a localização da área de estudo a município de Cubatão e através da descrição pedológica e hidrogeológica; numa escala de 1:1.800.000.

Figura 2 Mapa hidrogeológico da Região Sudeste (IBGE :escala 1:1.800.000)



Fonte: IBGE,(2018).

3.2. Hidrografia Regional

A Bacia do Rio Cubatão tem uma área aproximada de 177 Km², de modo que os rios do extremo leste são Mogi, Perdido e Piaçaguera. Na figura 3 representa pode ser observado a localização do Rio Perequê, afluente do Rio Cubatão.

Figura 3 Posição dos principais rios de Cubatão/SP



Fonte: Plano Municipal Integrado de Resíduos Sólidos, 2012- Google Earth, 2012.

3.3. Aspectos Climáticos

De acordo com o centro de Previsão e Estudos Climáticos (CEPTEC/INPE, 2013), a região litorânea apresenta o registro dos maiores índices pluviométricos e de temperatura dentre as regiões do Estado de São Paulo.

As encostas da Serra do Mar apresentam altos índices de umidade devido à condensação dos ventos oceânicos e as taxas elevadas de evaporação nos manguezais adjacentes, acarretando em um elevado índice de precipitação onde a umidade relativa (UR) do ar supera valores de 80,00%

Segundo a classificação climática de *Koppen e Geiger* (1936), o clima da região onde se localiza a cidade de Cubatão é classificado como Tropical Marítimo de temperatura média anual em torno de 23°,00°C. A região costeira apresenta os maiores índices de chuva nos meses de fevereiro a março, com uma variação de umidade relativa do ar entre 65 a 97%, sendo a média anual de 85,00%.

3.4. Ordenamento Territorial

O Plano Diretor Urbanístico, responsável pelo ordenamento territorial, estabelece a divisão em duas macrozonas distintas:

A. MPU (Uso Predominantemente Urbano); constituída por três setores:

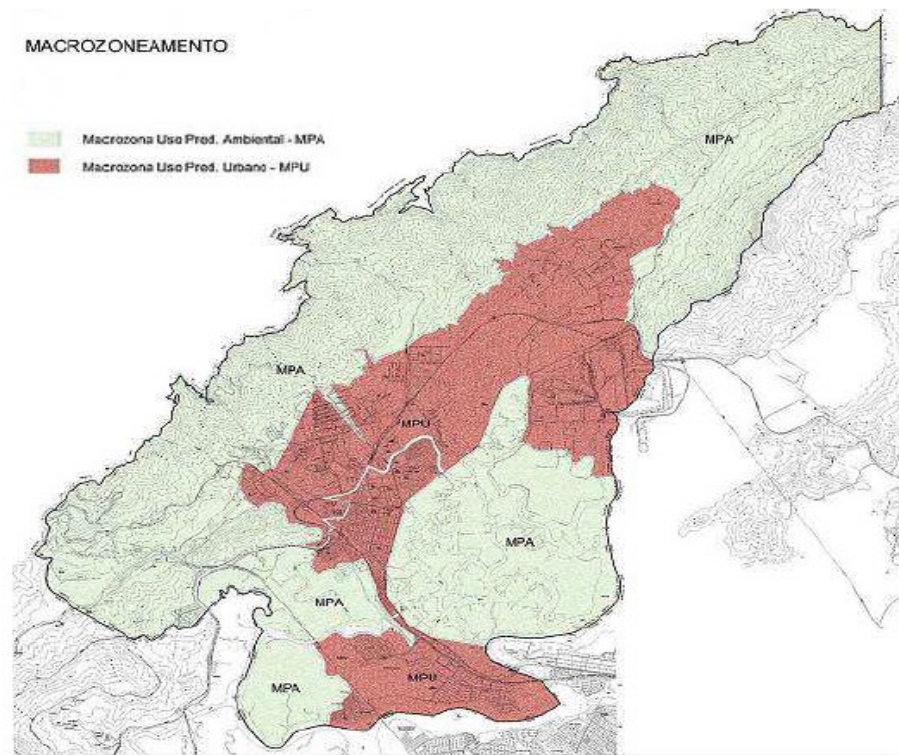
- Setor de Planejamento Urbano Centro – uso residencial, com infraestrutura consolidada;
- Setor de Planejamento Casqueiro – uso residencial, com infraestrutura em consolidação;
- Setor de Planejamento Urbano Área Industrial – uso predominantemente industrial, com infraestrutura parcialmente implantada pelas próprias indústrias.

B. MPA (Uso Predominantemente Ambiental); caracterizada pelos elementos geomorfológicos naturais do município (Serra do Mar; os Morros; os Manguezais e as Restingas), sendo constituído por quatro setores:

- Setor de Planejamento Ambiental da Serra do Mar;
- Setor de Planejamento Ambiental Cotia-Pará;
- Setor de Planejamento Ambiental Nhapium;
- Setor de Planejamento Ambiental Guara Vermelho.

De acordo com o Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos de Cubatão (2012): as áreas urbanas do Município correspondem a 37,4% do território; totalizando 55,3 Km². As áreas de preservação ambiental representam os 62,6% restantes, correspondendo a 92,63%, divididos entre o Parque Estadual Serra do Mar (44,2%) e a área de Preservação Ecológica (18,4%).

A **figura 4** a seguir, demonstra a divisão do macrozoneamento proposta pelo Plano Diretor para o Município de Cubatão.

Figura 4 Macrozoneamento de Cubatão

Fonte: Plano Diretor do Município de Cubatão, 2012.

3.5. Tipos de Solos

O solo é um meio heterogêneo, anisotrópico e com propriedades complexas ao ponto de não existir um modelo matemático capaz de explicar satisfatoriamente o seu comportamento. São cinco os fatores que influenciam em sua formação: relevo (topografia e *landform*), clima, tempo, tipo de rochas e biota (vegetação e animais).

O fator clima pode fazer com que uma mesma rocha possa se decompor de maneira diferente. Por exemplo, basalto em ambientes climáticos diferentes produzem solos completamente diferentes na sua composição química. Nesse contexto, rochas diferentes podem formar solos idênticos – denominados solos zonais –, uma vez sujeitas ao mesmo ambiente climático de intemperismo. Desse modo, os solos lateríticos da região amazônica e os solos alcalinos da região semi-árida nordestina são exemplos de solos zonais. Em caso da influência local através

de fatores como drenagem, influência de rochas ricas em sais salinos, entre outros, o solo passa a ser denominado de intrazonal. Existe ainda um tipo de solo que não tenha a menor relação com o Clima, tais como: os solos aluvionares recentes (Leins e Amaral, 1987).

Nos trópicos, existe uma tendência para laterização, ou seja, decomposição química que promove a formação de hidróxidos de ferro e alumínio. Como esses hidróxidos apresentam uma baixa solubilidade em água na temperatura ambiente, os mesmos são pouco arrastados em um processo de lixiviação, ao passo que sais (metais alcalinos e alcalinos terrosos) e a sílica (combinada e livre) são facilmente arrastadas. Uma condição, que também deve ser considerada é o pH da água, pois o mesmo influi diretamente na solubilidade dessas substâncias. Portanto a solubilidade da sílica é maior em um meio alcalino, enquanto a solubilidade alumina aumenta em meios excessivamente ácidos e básicos (Leinz e Amaral, 1987).

De acordo com Paiva Neto *et al.* (1951): no Estado de São Paulo, existe uma relação direta entre solos e rochas. Por exemplo, a decomposição do granito e dos gnaisses claros gera um solo argiloso com um alto teor de areia grossa que recebe o nome Neossolo Quartzarênico. Já a terra-roxa proveniente da decomposição de basaltos.

Esses fatores geram solos com diferentes proporções nas três físicas (partículas sólidas, líquidas e gasosas), de modo que estas implicam no comportamento de um dado solo. De acordo com a porosidade de um solo; a relação entre o volume de vazios e o volume total da amostra (os vãos entre as partículas sólidas são preenchidos por partículas líquidas ou gasosas), propriedades importantes como a permeabilidade podem ser inferidas (Ferreira, 2012).

Ao atingir a sua maturidade, o solo atinge o perfil ilustrado na figura, com diferentes zonas denominadas horizontes partindo da superfície. As espessuras de cada horizonte são muito variáveis, de modo que o primeiro horizonte – horizonte A

ou eluvial – está sujeito diretamente às ações do Clima e bacterianas. Quando presentes, os horizontes B e C, são constituídos, respectivamente, material lixiviado do eluvial e uma zona que conserva a estrutura da rocha. Já nos ambientes sedimentares, o horizonte C pode confundir-se com o D, este último correspondente à rocha inalterada ou fracamente alterada (Leinz e Amaral, 1987). De acordo com Lepsch (2011); os principais horizontes de um perfil de solo bem desenvolvido são: O (horizonte com predominância de restos orgânicos); A (horizonte mineral escurecido pela acumulação de matéria orgânica), E (horizonte de cores claras, de onde as argilas e outras partículas finas foram lixiviadas pelas águas percolantes); B (horizonte de acumulação de materiais provenientes dos horizontes superiores, nomeadamente argilas. Pode apresentar cores avermelhadas, devido à presença de óxidos e hidróxidos de ferro) e C (horizonte constituído por material não consolidado). Para solos ricos em matéria orgânica, merece destaque também o horizonte H (camada de resíduos orgânicos acumulados ou em acumulação) (Lepsch, 2011).

Um número – 1,2 ou 3 – antes da letra maiúscula indica uma descontinuidade do material de origem do solo, situação essa comum em colúvios ou aluviões. Após a letra maiúscula que caracteriza o horizonte, podem vir notações minúsculas e outros números, os quais indicam subdivisões para um mesmo tipo de horizonte. A **tabela 1** traz uma súmula de sufixos aplicados aos símbolos de horizontes e camadas principais (IBGE, 2007).

Tabela 1 – Súmula de Sufixos aplicados aos Símbolos de Horizontes e camadas principais.
(Manual Técnico de Pedologia).

Sufixo	Aplicação
b	Horizonte enterrado
c	Concreções ou nódulos escurecidos
d	Acentuada decomposição de matéria orgânica
e	Escurecimento externo dos agregados por material orgânico
f	Presença de plintita
g	Horizonte glei
h	Acumulação iluvial de matéria orgânica
i	Decomposição incipiente do horizonte B
j	Presença de ácidos sulfatados
k	Presença de carbonatos
m	Horizonte extremamente cimentado
n	Acumulação de sódio
o	Material orgânico mal ou não decomposto
p	Horizonte arado ou revolvido
q	Acumulação de sílica
r	Rocha branda ou saprólito
s	Acumulação iluvial de sesquióxidos de Ferro e Alumínio com matéria orgânica
t	Acumulação de argila iluvial
u	Modificações antropogênicas
v	Argilas expansíveis ou características verticais
w	Intenso intemperismo do horizonte B
x	Cimentação aparente que se desfaz quando umedecido
y	Acumulação de sulfato de cálcio
z	Acumulação de sais mais solúveis que sulfato de cálcio

O perfil de um solo pode ser descrito segundo sua classificação, a qual pode ser genética, pedológica ou textural. Quanto à origem genética, os solos podem ser classificados como residuais (permanecem sobre a rocha mãe que lhe deu origem após ação do intemperismo) ou transportados (não permanecem sobre a rocha mãe). Dentre os tipos de solos residuais estão o solo eluvial (superficial, macroscopicamente homogêneos e isotrópico) e o solo de alteração ou saprólito (apresenta estruturas das rochas originais). Já os solos transportados são tipificados segundo as vias, ou seja, o fator erosivo, envolvido em sua formação, estando assim segregados em via fluvial (aluvião), via gravitacional (coluvião – sem blocos de rochas ou talus – com blocos de rochas), via ação do mar (sedimentos marinhos) e via eólica (solos eólicos) (Vaz, 1996).

A classificação pedológica é nos grupos de solos de referência da WRB como critério para a determinação de um primeiro nível – denominado ordem – com 13 (treze) classes de solos distintos: argissolos, cambissolos, latossolos, gleissolos, espedossolos, chernossolos, luviossolos; neossolos, organossolos, plintossolos, planossolos, vertissolos, e nitossolos (IBGE, 2007). O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCs); utiliza uma estrutura hierquizada na qual essas classes se inserem em diferentes níveis categóricos, de modo que o número de classes vai aumentando à medida que a hierarquia decresce (Lepsch, 2011).

Já a classificação textural está diretamente relacionada com o tamanho das partículas presentes em um solo, o qual depende da função dos agentes de intemperismo e de transporte; o intemperismo físico (desintegração) é capaz de originar partículas com um diâmetro superior a 0,001 mm. Já o intemperismo químico (decomposição) é capaz de gerar partículas com um diâmetro inferior a 0,001 mm. Nesse contexto, quanto ao tamanho e forma das partículas os solos são classificados em solos de grãos grossos e solos de grãos finos, podendo ser descritos através de uma escala granulométrica (Ferreira, 2012).

Os solos de grãos grossos; contém a maior porcentagem de partículas visíveis a olho nú (diâmetro superior a 0,074 mm), sendo classificados como

pedregulhos ou areias. Os pedregulhos são acumulações incoerentes de fragmentos de rochas com diâmetro superior a 2 mm; que são encontrados geralmente nas margens de rios e/ou regiões com materiais transportados por corpos d'água. Já as areias apresentam origem semelhante à dos pedregulhos, apresentando diâmetro entre 0,06 mm e 2 mm, sendo não plásticas (Ferreira, 2012).

Os solos de grãos finos têm a forma lamelar ou acicular, com comportamento determinado por forças de superfície, sendo classificados como silte ou argilas (**Figura 5**). Assim siltes são solos com pouca plasticidade e com diâmetro de partículas entre 0,002 mm e 0,06 mm; diferentemente dos siltes, as argilas são plásticas, correspondendo à fração mais ativa do solo, e apresentam diâmetro de partículas inferior a 0,002 mm (Ferreira, 2012).

Na Tabela 2 ilustra o tamanho e área superficial de partículas do solo que contribuem para sustentar a argumentação de granulometria e diâmetro das partículas na área de estudo.

Tabela 2 Tamanho e área superficial de partículas do solo

Tipo de Partícula	Diâmetro (mm)	Número (g)	Área Superficial (Cm².g⁻¹)
Cascalho	>2,00	90	11
Areia Grossa	2,0 – 0,2	3.200	34
Areia Fina	0,2 – 0,05	384.000	159
Silte	0,05 – 0,002	5.780.000	454
Argila	<0,002	9X10 ¹⁰	8X10 ⁶

Fonte: Adaptado de EMBRAPA –Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (1989)

Com base na análise granulométrica, as diferentes frações de partículas que constituem um solo que podem ser desveladas, permitindo assim a classificação da sua textura. Nesse ensejo, uma curva de distribuição granulométrica indica o diâmetro de partículas separadas por diferentes peneiras, tendo o tipo de solo caracterizado após alocação das porcentagens identificadas na curva

granulométrica em um diagrama triangular. Desse modo, identificando um solo com 13% de argila e 2% de silte a classificação estrutural pelo diagrama triangular empregado pela; Empresa Brasileira de Agropecuária e Agricultura-EMBRAPA (2006) será a areia franca (Figura 6).

Figura 5 – Diagrama Triangular

Resultados

Argila= 13%

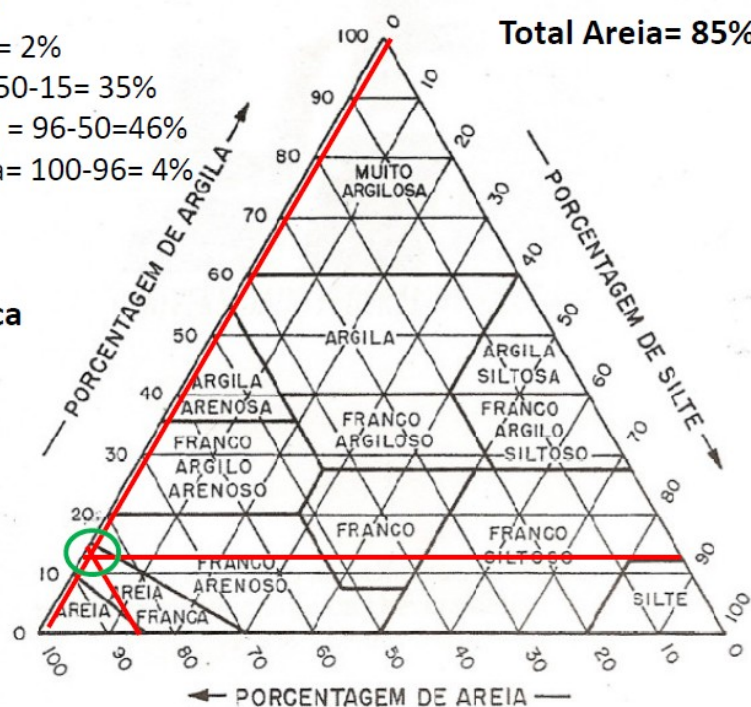
Silte= 15-13= 2%

Areia Fina= 50-15= 35%

Areia Média = 96-50=46%

Areia Grossa= 100-96= 4%

**Resultado
Areia Franca**



Fonte: FERREIRA, 2012

Para o reconhecimento do tamanho dos grãos de um solo, realiza-se a análise granulométrica, que consiste de duas fases: peneiramento e sedimentação. O peso do material que passa em cada peneira; referido ao peso seco da amostra, é considerado como “ a porcentagem que passa”; e representado graficamente em

função da abertura da peneira, em escala logarítmica, como se mostra na Figura 6. A abertura nominal da peneira é considerada como o “diâmetro” das partículas. Trata-se de um diâmetro equivalente, pois as partículas não são esféricas. A análise por peneiramento tem como limitação a abertura da malha das peneiras que não pode ser tão pequena quanto o diâmetro de interesse. A menor peneira costumeiramente empregada é a de nº200, cuja abertura é de 0,075mm (Lepsch *et al.*, 2011).

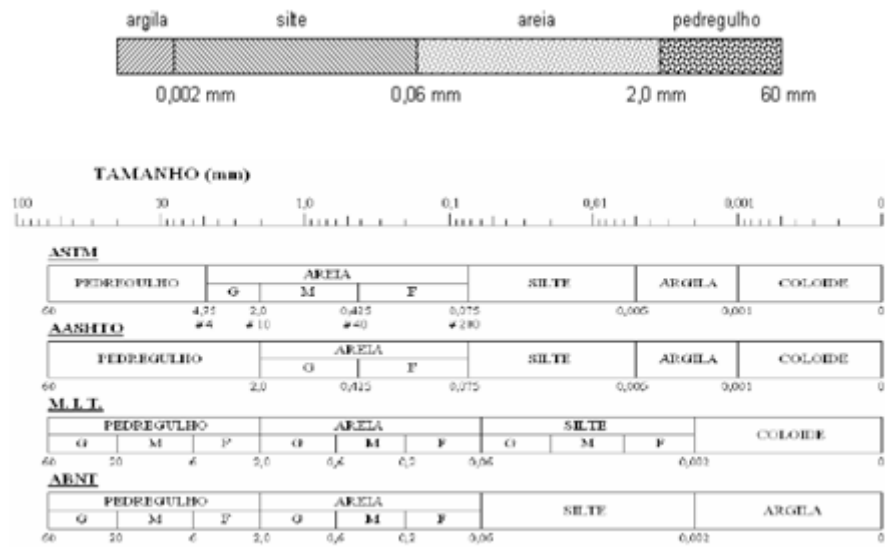
Figura 6 Conjunto de Peneiras para solos (ABNT EB-22)

Abertura (mm)	Número (#)	Diâmetro do fio (mm)	Abertura (mm)	Número (#4)	Diâmetro do fio (mm)
→ 4,8	4	1,54	0,35	45	0,247
4,0	5	1,37	→ 0,30	50	0,215
3,4	6	1,23	0,25	60	0,180
2,8	7	1,10	0,21	70	0,152
→ 2,4	8	1,00	0,175	80	0,131
2,0	10	0,900	→ 0,150	100	0,110
1,7	12	0,810	0,125	120	0,091
1,4	14	0,725	0,105	140	0,076
→ 1,2	16	0,625	0,088	170	0,064
1,0	18	0,580	→ 0,075	200	0,053
0,84	20	0,510	0,063	230	0,044
0,70	25	0,450	0,053	270	0,037
→ 0,60	30	0,390	0,044	325	0,030
0,50	35	0,340	0,037	400	0,025
0,42	40	0,290	-	-	-

Fonte: Pinto *et al.*, 2006-modificado Paiva, C.(2017).

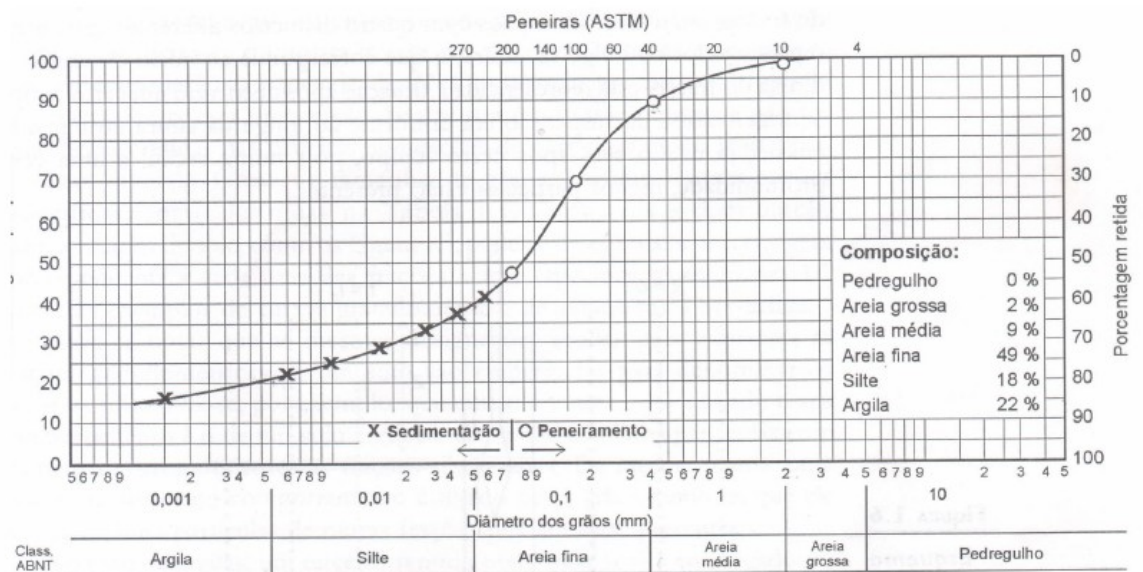
Na figura 7 ilustra as escalas textuais; segundo a ABNT 6502/95; referente ao tamanho das partículas e grãos dos solos e na figura 8 um exemplo de curva de distribuição granulométrica.

Figura 7 Escalas Texturais (ABNT 6502/95)



Fonte: Pinto C.S. *et al.*, 2006-modificado Paiva, C.(2017).

Figura 08 Exemplo de Curva Distribuição Granulométrica do Solo (ABNT NM285)



Fonte: PINTO,C.S. (2006); apud Paiva, C. (2017).

3.6.2. Dados hidrogeológicos da região

Segundo CEPTEC (2002), a região da área de estudo é dividida nos dois sistemas hidrogeológicos: Sistema Aquífero Cristalino (SAC) e Sistema Aquífero Sedimentar Litorâneo (SASL).

O fluxo é predominantemente sub-horizontal – apontando par ao rio Perequê e varia segundo a declividade topográfica local, gerando um gradiente hidráulico na ordem de 46,0 m/Km; sendo a área total da Bacia do Rio Perequê de 11,40 Km². Merece destaque as drenagens secundárias, tendo em vista que a região é situada em uma área de fundo de vale (CETESB,2012). As condutividades hidráulicas mantiveram-se na ordem de grandeza 10⁻² cm/s, com um valor médio de 1,98X 10⁻² cm/s, o qual refere-se a aquíferos porosos altamente permeáveis (Freeze; Cherry, 1979).

No relatório zero desta UGRHI 7 (CETEC, 2002) é apresentado o cálculo das vazões médias de longo período $Q_{L,P}$ – a média das mínimas de 7 (sete) dias consecutivos em 10 (dez) anos de recorrência – $Q_{7,10}$; para os rios que drenam as áreas, conforme valores apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Vazões de longo prazo e $Q_{7,10}$ das sub-bacias dos Rios Perequê e Cubatão

<i>Rio</i>	<i>Área Drenada</i> <i>(Km²)</i>	<i>Precipitações</i> <i>(mm)</i>	<i>$Q_{L,P}$ (m³/s)</i>	<i>$Q_{7,10}$</i> <i>(m³/s)</i>
Cubatão	175,55	2.400,00	8,09	1,970
Perequê	64,43	2.400,00	2,96	0,725

Fonte: (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005)

3.7. Dados de qualidade da água do Rio Perequê






O Estado de São Paulo possui um total de 22 bacias hidrográficas classificadas, sendo que a Bacia correspondente ao município de Cubatão constitui a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos- UGRHI 7; integrante da bacia Hidrográfica da Baixada Santista; a UGRHI n.7 possui 21 sub-bacias e abrange uma área de drenagem de mais de 2.700,0 Km² (CETESB, 2016).

Dentro da UGRHI n.7 existem ao todo 14 pontos de coleta para análise das águas; sendo o Rio Perequê é um destes pontos, e de acordo com os últimos relatórios de análise; as suas águas se encontram em melhores condições em comparação com os demais rios da região, conforme a tabela 4 ; nota-se que as águas do Rio Perequê podem ser consideradas de boa qualidade (Plano de R.S.U 2014).

Tabela 4 Evolução do IQA por ponto de monitoramento em Cubatão/SP

Corpo Hídrico	Ponto de Monitoramento	Média do IQA (Anos)					
		2006	2007	2008	2009	2010	2011
Canal de Fuga II da UHE Henry Borden	CFUG02900	77	70	73	78	72	76
Reserv. Capivari-Monos	CAMO00900	73	64	71	70	61	71
Rio Branco	ANCO02900	-	39	48	53	52	51
Rio Branco (Itanhaém)	BACO02950	-	-	-	66	63	69
Rio Canal Barreiros	REIS02900	-	49	57	56	54	55
Rio Cubatão	CUBA02700	65	62	65	63	62	65
	CUBA03900	56	59	56	58	58	58
Rio Guaratuba	TUBA02900	-	57	61	63	67	67
Rio Itaguaré	ITAE02900	-	59	61	62	65	67
Rio Itanhaém	NAEM02900	-	48	59	56	56	62
Rio Itapanhaú	IPAU02900	-	59	54	56	63	63
Rio Mogi	MOJI02800	55	44	47	55	50	50
Rio Perequê	PERE02900	67	65	62	69	62	71
Rio Piaçaguera	PIAC02700	35	34	43	45	39	43
Rio Preto	PETO02900	-	41	53	48	50	56

Legenda – Índice de Qualidade de Água -IQA

Ótima  Boa  Regular  Ruim  Péssima 

Fonte: CETESB. Relatório de qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo (2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012).

O Rio Perequê vem sofrendo com a intensa dispersão irregular de poluentes; acarretando em riscos de contaminação de suas águas.

Segundo o Jornal *A Tribuna*, no dia 24/06/2015 (**ANEXO L**), “foi presenciado uma espuma branca proveniente de sabão e detergentes jogados no afluente do rio; acarretando nos meses de maio e abril uma avaliação regular de potabilidade de água”. Esta manchete corrobora a afirmação de despejo irregular de esgoto doméstico e industrial no Rio Perequê contribui para a contaminação da qualidade de água e da vida aquático daquela da bacia do Rio Cubatão.

Outro fator importante de conflito são os problemas de macrodrenagem da bacia do Rio Perequê, pois em dias de chuvas fortes ou quando o vertedouro da Empresa Metropolitana de Aguas e Energias –EMAE é aberta, a parte onde encontram-se as maiores concentrações de visitantes e as instalações administrativas do PEP ficam sujeitas a inundações (Plano de Manejo do PEP, 2015) (**Figura 9**).

Figura 9 Foto do Rio Perequê, jusante do Parque Ecológico Perequê(Cubatão-SP)



Fonte: FERREIRA, et al, 2008.

A **figura 10** ilustra os eventos de enchente ocorrida em janeiro do verão de 2011 referente aos eventos climáticos resultantes do microclima e chuvas intensas; decorrentes das mudanças climáticas.

Figura 10 Fotos de evento de enchente ocorrida no PEP no verão de Janeiro de 2011



Fonte: Manual de Plano de Manejo PEP, 2015.

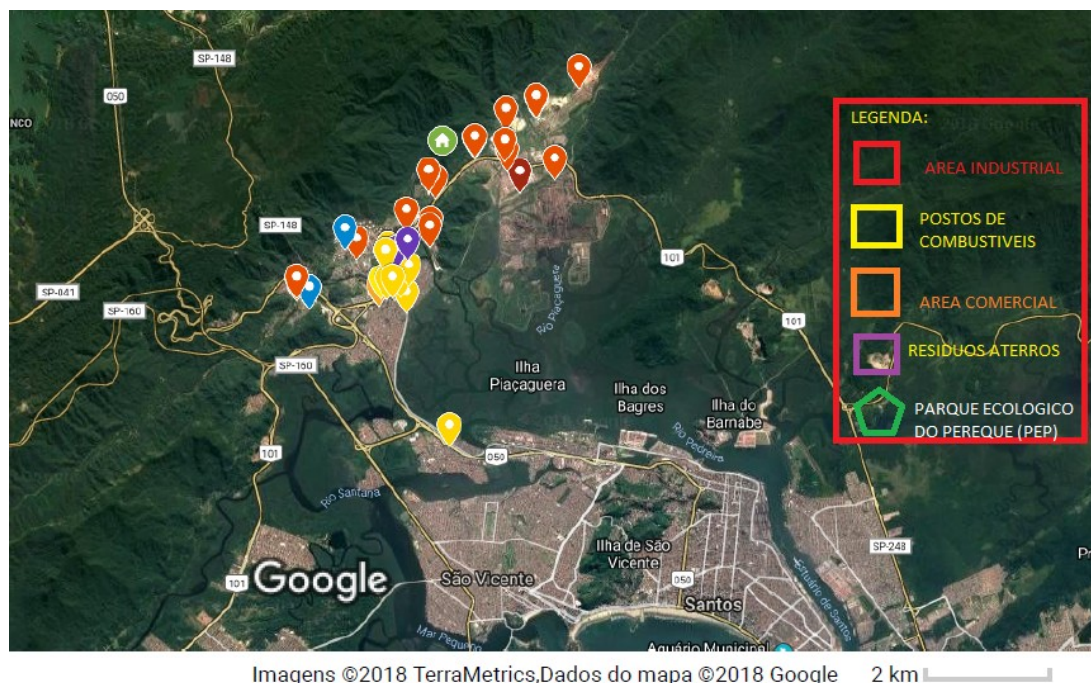
3.8. Dados do Parque Ecológico do Perequê (PEP)

Foi criado 04/05/1990 – Lei Municipal nº1842, Decreto Municipal nº6563, limitado com o Parque estadual da Serra do Mar e ladeado pelo Rio Perequê (classificado pela Resolução CONAMA nº357, de 17/03/2005; como de uso 1). Os maiores problemas registrados pelo PEP são erosão das encostas e o risco de contaminação na área do PEP em razão do o material contaminado existente na área atualmente ocupada pela empresa RHODIA S/A (figura 11).

Segundo Magalhães *et al.*(2006), o Parque Ecológico do Perequê foi uma das áreas que recebeu resíduos organoclorados irregularmente; na margem esquerda do Rio Perequê existe um depósito de material tóxico, procedente de antigo depósito clandestino de PCF e derivados da extinta fábrica da RHODIA. A área foi interditada entre 2001 e 2003 para retirada do material enterrado e instalação de barreira hidráulica e o Ministério Público do Estado de São Paulo promoveu uma Ação Cautelar (**ANEXO M**); contra a RHODIA/CLOROGIL S/A, responsabilizada pela disposição irregular. Desde então os níveis de contaminação são monitorados pela Rhodia e CETESB (Plano de Manejo do PEP, 2015). Como esse depósito era mais restrito, sua delimitação acabou sendo facilitada, permitindo melhor desenvolvimento dos trabalhos de remoção dos resíduos e monitoramento do entorno. Embora a área não fosse ocupada, isso não reduz o problema ambiental, uma vez que ela se

localizava ao lado do Rio Perequê, facilitando a dispersão ambiental desses produtos orgânicos persistentes.

Figura 11- Imagem do Parque Ecológico do Perequê com localização das áreas contaminadas



Fonte: Araújo, A.R. (Google Earth, 2018)

3.8.1 Legislação do Parque Ecológico do Perequê

Um resumo da legislação municipal pertinente ao Parque Ecológico do Perequê é apresentada na tabela 05. Sendo que esta legislação apresenta outros dispositivos e políticas públicas territoriais que regulam a área do PEP (**ANEXO G**). Vale ressaltar que na região de Cubatão às áreas tombadas pelo CONDEPHAAT encontram-se acima da cota 40, o que torna o Parque Ecológico do Perequê uma área tombada pelo órgão municipal responsável.

Tabela 05 Relação das leis e decretos municipais pertinentes ao PEP

Instrumento	Ementa
Lei Municipal nº1.842, de 04/05/1990.	Institui o parque municipal do vale do rio perequê, determinando: "parque perequê"; no município de Cubatão e dá outras providências.
Decreto municipal n.6.563, de 22/05/1992.	Define e delimita as áreas de preservação permanente que menciona e dá outras providências.
Decreto municipal n.6.625; de 08/10/1992-revogado.	Cria a escola da Mata Atlântica e dá outras providências.
Lei Municipal n.3.086, de 15/05/2006.	Cria o fundo pro-manutenção e desenvolvimento dos parques ecológicos, e dá outras providências.
Decreto municipal n.9.410; de 15/09/2009.	Declara como Unidades Espaciais de Pesquisa e Estatística (UEPE's) do município de Cubatão, e dá outras providências.

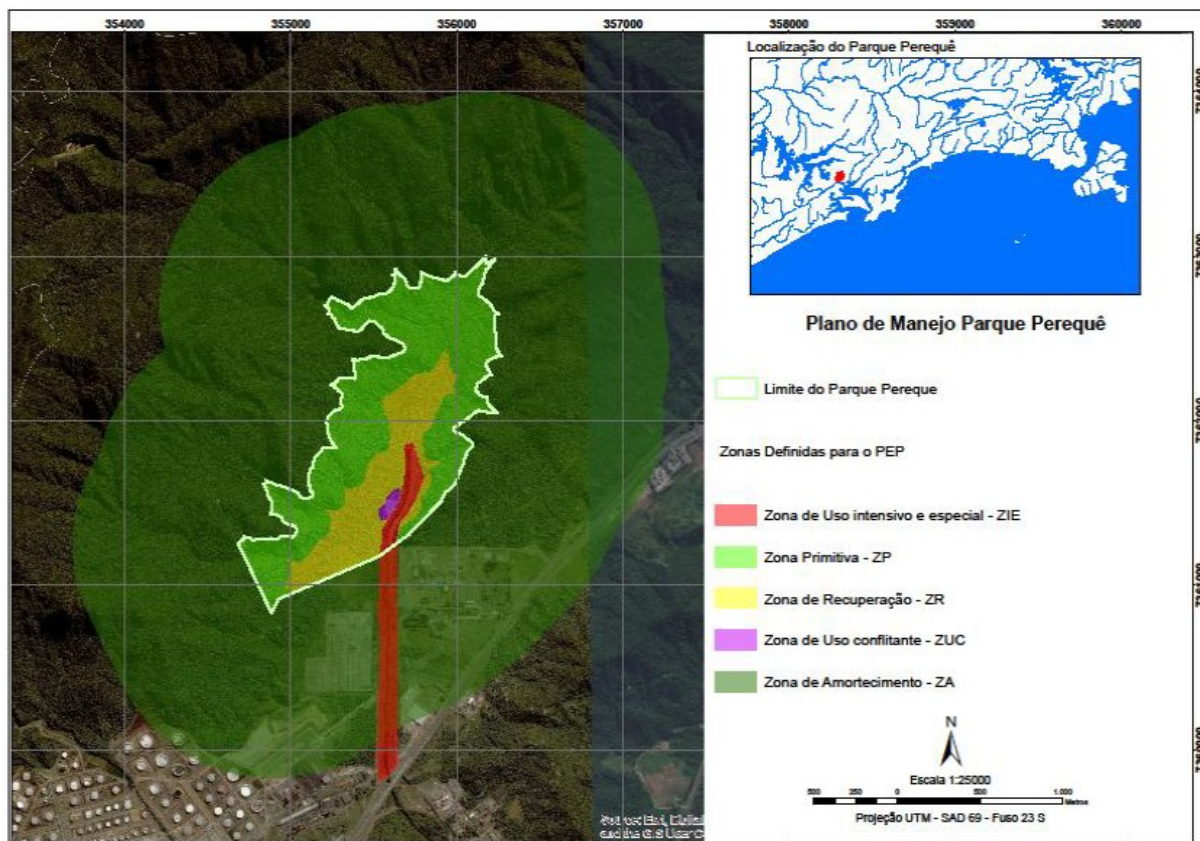
Fonte: Plano de Manejo do PEP, 2015.

Segundo a lei de uso e ocupação do solo de Cubatão - lei Municipal nº2.513 de 1998, artigo nº.50-, o Parque Ecológico do Perequê é definido como uma das Zonas de Preservação Ecológica do município. Assim, e poderá ser admitida a existência de determinados usos com vistas a preservação permanente e à recuperação ambiental, tais como: atividades ecológicas, de pesquisa científica e educacional que visem a sua preservação e recuperação (Plano Integrado de Resíduos Sólidos de Cubatão, 2012).

Embora o zoneamento ecológico-econômico do Estado de São Paulo define a área do parque como Z1 – zona onde os seguintes usos são permitidos; tais como: pesquisa científica; educação ambiental, manejo auto-sustentável dos recursos naturais, condicionado a elaboração de plano específico; empreendimentos de ecoturismo que mantenham as características ambientais da zona; pesca artesanal e ocupação humana de baixo efeito impactante (Plano de Manejo do PEP, 2015).

A figura 12 inclui a zoneamento do plano de manejo do Parque Ecológico do Perequê (PEP) demonstrando as áreas de zoneamento ecológico-econômico das áreas de estudo.

Figura 12 Zoneamento do Plano de Manejo do PEP



Fonte: Plano de Manejo do PEP, 2015

3.9. Propriedades do pentaclorofenol (PCF)

O pentaclorofenol (PCF), figura 13, é um sólido branco conhecido popularmente como pó-da-China, com odor fenólico, pouco solúvel em água na temperatura ambiente (25°C) e de rápida dissolução em óleos e gorduras. Demais características desse composto podem ser verificadas no **Quadro 1** (MORALES e PAZOS, 1998).

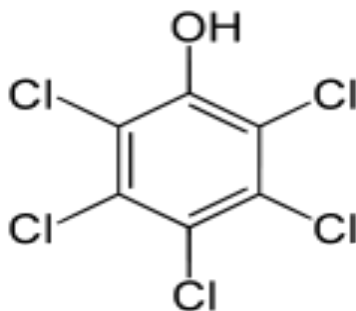


Figura 13 Fórmula química do Pentaclorofenol

Fonte: USPA, 2012

Quadro 1 – Características do Pentaclorofenol

Sigla	PCF
Fórmula bruta	C_6Cl_5OH
Grupo químico	Organoclorado
Massa Molecular	266,5
Nº registro CAS	87-86-5
PF (°C)	187-191
PE (°C)	309-310
Pressão de Vapor (atm)	0,00017 a 20°C e 0,14 a 100°C
Densidade (g/mL)	1,978 a 15°C (sólido)
Persistência	Elevada
Solubilidade	Metanol, etanol, benzeno e etileno glicol.

Fonte: MORALES E PAZOS, 1998, p.211.

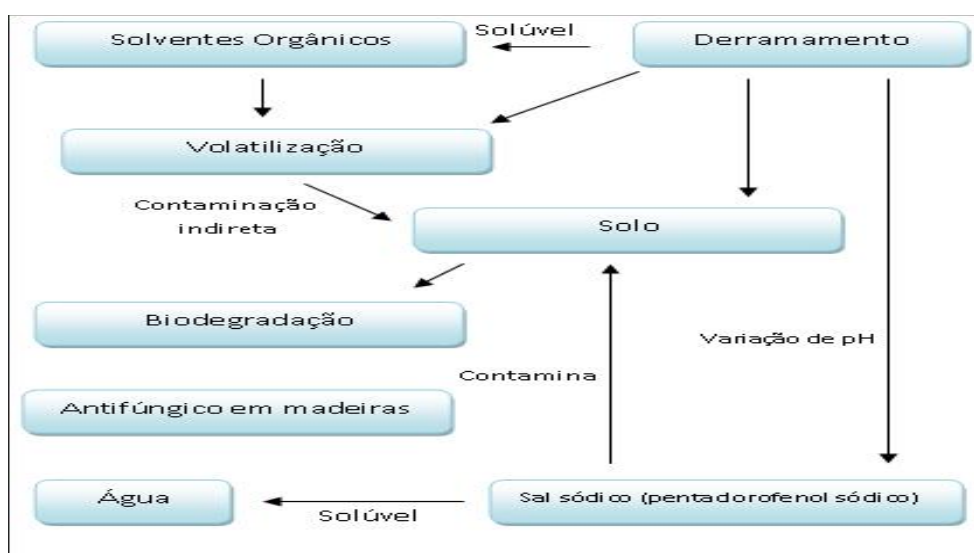
Devido ao seu amplo espectro de toxicidade e ao baixo custo, vem sendo utilizado juntamente com o seu sal, o pentaclorofenato de sódio (PCFNa), como preservativo de madeira, desde a década de 1930. Foi ainda utilizado por muito tempo como bactericida, herbicida, algicida, inseticida e moluscida (Coelho, 2007).

Todavia, diversos estudos têm apontado que o PCF pode causar sérios problemas à saúde humana, podendo inibir a fosforilação oxidativa da respiração celular. Na exposição a altas doses pode ocorrer febre alta, fraqueza, alterações respiratórias, da pressão sanguínea e do débito urinário, convulsão e colapso. A exposição crônica a pequenas quantidades pode causar danos aos rins, fígado e sistema nervoso e alterações hematológicas (CETESB, 2012). Estudos com animais de experimentação indicam que o PCF causa efeitos fetotóxicos e embriotóxicos, e que o composto se une a vários receptores hormonais. Evidências epidemiológicas

sugerem abortos espontâneos, redução do peso ao nascer e outras más formações (MORALES E PAZOS, 1998).

Sendo assim, pode-se afirmar que os maiores níveis ocorrem na exposição ocupacional, principalmente por inalação e contato dérmico, em fábricas de tratamento de madeira ou em plantações que usam agrotóxicos contendo PCF; conforme fluxograma do pentaclorofenol (Figura 14).

Figura 14 – Fluxograma do Pentaclorofenol.



Fonte: Ferrari, V.S. (2016)

Tendo em vista a toxicidade do PCF, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) cancelou, em 1988, todos os usos do PCF, exceto como conservante da madeira. No Brasil, em 1985, o Ministério da Agricultura proibiu a comercialização, o uso e a distribuição do PCF classificando-o como agrotóxico, juntamente com outros organoclorados destinados à agricultura. Em 2006, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária proibiu todos os usos de PCF e, a partir de 2007, foi proibido para qualquer finalidade, inclusive para o tratamento de madeira (COELHO, 2007). A tabela 6 traz alguns produtos registrados como fungicidas que apresentavam como ingrediente ativo o pentaclorofenato de sódio (PCFNa).

Tabela 7 – Produtos registrados como fungicidas que apresentam o princípio-ativo PCFNa

Produtos registrados	Ingrediente ativo	Classe toxicológica	Classe ambiental	Classe	Empresa
Madepil AC 90	PCFNa	1	1	Fungicida	Indústria Química Dipil Ltda.
Fungicida Industrial Louro	PCFNa	1	1	Fungicida e Inseticida	Lorenzetti Química Ltda.
JimoAntim ofo PCP	PCFNa	1	1	Fungicida	Jimo Química Industrial Ltda.
PKP 40	PCFNa	1	1	Fungicida	Prentiss Química Ltda.

Fonte; Instituto Brasileiro do Meio Ambiente-IBAMA, 2006.

Cabe ressaltar ainda que as concentrações máximas de PCF no solo, água potável, água subterrânea e águas superfícias – admitindo seus diferentes empregos – estão presentes em legislações ambientais específicas (no âmbito federal: CONAMA 420/2009, Portaria 2914/2011, CONAMA 396/2008 e CONAMA 357/2005, respectivamente). No tocante ao solo e às águas subterrâneas, a DD CETESB 195/2005 aponta para valores de referência de qualidade (solo), valores de prevenção (solo) e valores de intervenção (solo e águas subterrâneas), conforme aponta o quadro 2.

Quadro 2 – Padrões de Qualidade para solos e águas subterrâneas.

Fenóis clorados	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)					Água subterrânea (µg.L ⁻¹) Intervenção
	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção			
			Agrícola	Residencial	Industrial	
2- clorofenol	na	0,06	0,6	1,7	9,4	30,0
2,4- diclorofenol	na	0,031	0,5	1,5	8,5	18,0
3,4- diclorofenol	na	0,051	1,0	3,0	6,0	10,5
2,4,5- triclorofenol	na	0,11	68	170	960	600
2,4,6- triclorofenol	na	0,11	0,6	1,6	9,6	200
2,3,4,5- tetraclorofenol	na	0,09	7,0	25,0	50,0	10,5
2,3,4,6- tetraclorofenol	na	0,01	34	85,0	480	180
Pentaclorofenol	na	0,01	0,07	0,6	1,9	9

Fonte: Decisão de Diretoria CETESB 256/2016.

3.10. Potencial Hidrogeniônico

O pH (potencial Hidrogeniônico) representa a concentração de íons hidrogênio H⁺ (em escala antilogaritmica); na água e representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do ambiente aquático. Este parâmetro provavelmente é um dos mais utilizados na rotina de monitoramento da qualidade de água (Libânio, 2004; Von Sperling, 2005).

A faixa de pH é de 0 a 14, sendo 7 a neutralidade. Assim o pH indica o balanço entre os ácidos e bases na água, sendo a medida da concentração de íon

hidrogênio em solução da água, indicando, desse modo, suas possíveis reações químicas sobre as rochas e solos. Os constituintes responsáveis são os sólidos dissolvidos e gases dissolvidos (Lepsch, 2011). Ácidos fracos possuem constantes de ionização respectivas (K_a), as quais variam conforme a temperatura. Denomina-se o logaritmo negativo de um K_a como pK_a .

A dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera; a oxidação da matéria orgânica e fotossíntese são origens naturais para alteração do pH (CUNHA, 2008). As origens antropogênicas são despejos industriais, como lavagem ácida de tanques. É um parâmetro importante nas diversas etapas do tratamento de água para abastecimento e estações de tratamento de esgoto. Por exemplo: valores de pH afastados da neutralidade podem afetar os microrganismos responsáveis; pelo tratamento biológico e a vida aquática, sobre os efeitos do pH em organismos vivos.

Uma pequena diminuição no pH; pode estar interligado ao aumento no teor de matéria orgânica que leva a consequente queda na quantidade de oxigênio dissolvido disponível no corpo d'água. Na maioria das águas naturais o pH é influenciado pela concentração de H^+ originado da dissociação do ácido carbônico, que gera valores baixos de pH, e das reações de íons carbonato e bicarbonato com a molécula de água, que elevam os valores de pH para a faixa alcalina (Zagatto, 2011). Apesar de se inter-relacionarem as variáveis físico-químicas podem ser influenciadas do meio externo como, a ocorrência de chuvas e precipitações (Silva *et al.*, 2008).

3.11. Classificação de biocidas segundo os valores pK_a

Está constante relaciona-se com a possibilidade de ionização das moléculas em soluções com diferentes valores de pH. As formas ionizadas de biocidas se comportam diferentemente das não-ionizadas (neutras). Conforme a constante de equilíbrio de ionização, os herbicidas podem ser classificados em:

- *Biocidas ácidos*: são aqueles cujas formas moleculares (neutras) são capazes de doar um próton e formar íons carregados negativamente. Quanto maior for o valor do pKa do inseticida, mais fraca é a sua força ácida; logo, menor a chance de o biocida ficar aniônico. Para esses inseticidas, se o pH da solução do solo for igual ao pKa do biocida, as concentrações das formas não-dissociada (molecular) e dissociada (ionizada, nesse caso, aniônica) são iguais (Oliveira Jr., *et al.*, 2011). Se o pH da solução do solo for menor que o pKa do inseticida, a concentração da forma não-dissociada será maior que a da forma dissociada ou aniônica. O inseticida, ficando na forma original (neutra), terá comportamento semelhante às substâncias não-iônicas. Por outro lado, se o pH da solução do solo for maior que o pKa do biocida, a concentração da forma não-dissociada (molecular) será menor que a da forma aniônica. Isto ocorre principalmente com uma ou mais unidades de pH acima do valor do pKa do biocida ácido (Baird, *et al.*, 2011). O inseticida, ficando na forma aniônica, terá mais chances de ser transportado livremente através da solução do solo, a não ser que ele forme reações de complexação (Oliveira Jr *et al.*, 2011).
- *Biocidas básicos*: são aqueles cujas formas neutras (moleculares) são capazes de receber prótons e formar íons carregados positivamente. Uma vez que é comum encontrarmos valores de pKa indistintamente para herbicidas ácidos ou básicos, deve-se considerar que a espécie química protonada é um ácido conjugado do biocida básico (Skoog, *et al.*, 2008). Por este motivo, será utilizada a mesma notação (pKa) para os inseticidas básicos, para os quais, quanto maior for a valor de pKb do biocida (ou menor valor de pKa); mais fraca é a sua força básica, isto é, menor a chance do biocida ficar catiônico (Baird, *et al.*, 2011). Assim o pH da solução for igual ao pKa do herbicida, as concentrações das formas não-dissociada (molecular ou neutra) e associada (catiônica ou protonada) são iguais (Oliveira Jr., *et al.*, 2011). Por outro lado, se o pH da solução do solo for menor que o pKa do biocida, a concentração da forma catiônica (protonada) será maior do que a da

forma neutra. Isso ocorre principalmente com uma ou mais unidades de pH abaixo do valor do pKa do inseticida básico (Baird *et al.*, 2011). Nestas condições, o biocida tem grandes probabilidades de ficar adsorvido aos componentes do solo e não ser transportado para outras partes do ambiente. Porém, se o pH da solução for maior que o pKa do biocida básico, a concentração da forma neutra será maior que a da forma protonada ou catiônica. (Skogg, *et al.*, 2008)

- Os biocidas que não doam e nem recebem prótons em solução são considerados não-iônicos, permanecendo em sua forma molecular em solução. (Oliveira Jr *et al.*, 2011).

3.12. Potencial Redox

Os organismos obtêm sua energia da oxidação de materiais reduzido, removendo elétrons de substâncias inorgânicas para capturar a energia disponível. Por isso, a vida pode ser definida como uma reação contínua de oxirredução. O potencial de oxirredução mede a tendência de uma substância para perder ou ganhar elétrons; sendo uma medida quantitativa da energia livre envolvida na transferência de elétrons. O acceptor de elétrons mais comum é o O^{2-} . Outros exemplos são: NO^{3-} ; Fe^{3+} ; Mn^{2+} ; e SO_4^{2-} ; assim, vários exemplos de doadores e aceptores de elétrons, orgânicos e inorgânicos podem ser encontrados na ecossistemas terrestres (Moreira, *et al.*, 2006).

O potencial redox (Pf), medido em volts; é igual a $-\log [e^-]$. Um baixo potencial redox significa alta doação de elétrons e alto potencial redox tem a tendência a aceitar elétrons. Alguns autores ainda usam a medida Eh, nesse caso, $Pf = Eh \text{ [Volts]} / 0,059$ (Skoog, *et al.*, 2008). Esse parâmetro pode variar entre micro-habitats em até 1000 mvolts; sendo que; ele é afetado pelas seguintes variáveis ambientais: pH, temperatura, pressão e composição atmosférica; é indiretamente, pelo nível de substratos disponíveis (Oliveira jr, *et al.*, 2011)

Para interpretar adequadamente os valores de potencial redox obtidos para uma determinada amostra, deve-se considerar primeiramente as condições do entorno impostas pela termodinâmica (Jardim, W.F. 2014). Os diagramas E_H vs. pH são construídos tendo como limite superior à oxidação da água (eq. 2, 3 e 4); enquanto que o limite inferior trata de redução da água (eq. 5 e 6). Utilizando a faixa de pH que se estende de 0 até 14; o diagrama; a 25°C; passa a tomar a forma mostrada na figura 15; sendo os valores positivos do Eh indicando condições oxidantes, enquanto que os valores negativos indicam disponibilidade de elétrons, ou condições redutoras (Baas-Becking *et al*, 1995). A semirreação de oxidação da água, que impõe o limite de estabilidade superior do diagrama, é dada por:



Que resulta na equação de Nernst:

$$Eh = 1,229 - 0,0591pH + 0,0148\text{Log } pO_2\dots\dots\dots(\text{eq 3}).$$

E assumindo-se a pressão parcial do oxigênio na atmosfera como sendo 0,21, a equação se reduz a:

$$Eh = 1,229 - 0,0591pH\dots\dots\dots(\text{eq.4}).$$

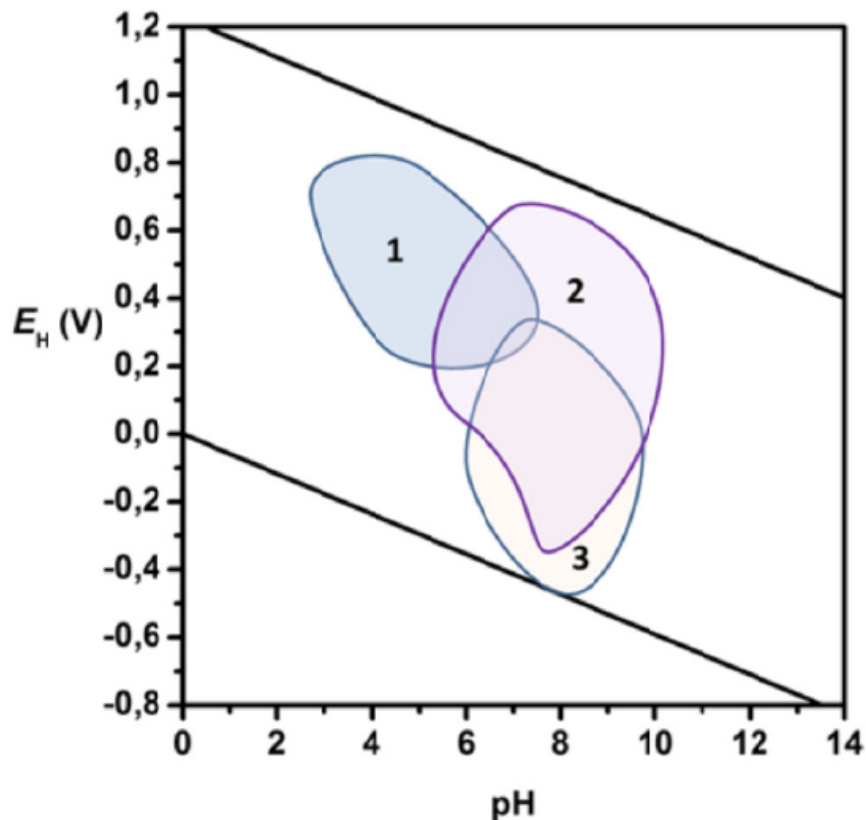
O limite inferior é estabelecido pela redução da água; cuja semi-reação é:



E que similarmente ao que foi feito para a oxidação, e assumindo-se a pressão de 1 atm. Para o hidrogênio (extremo de atmosfera redutora, ou 100% de hidrogênio); tem-se:

$$Eh = - 0,0591pH.....(eq. 6).$$

Figura 15 Diagrama de Eh x pH



Legenda Diagrama Eh x pH mostrando a área de estabilidade da água, tendo na parte superior a linha que delimita a sua oxidação e na parte inferior, o limite da sua redução. Áreas de predominância obtida para água de: Chuva (1); rios e lagos (2); e águas subterrâneas (3) são mostradas para exemplificação. (Fonte: Jardim, W.F,2014)

A **Figura 15** também traz uma série de regiões de predominância, aqui exemplificadas para efeito didático, de tipos de ambientes aquáticos que normalmente são encontrados na natureza (Baas-Becking *et al.*, 1995). Por exemplo, uma amostra de água subterrânea rica em CO_2 , devido ao seu confinamento em regiões deficientes de oxigênio, certamente irá apresentar valores

do Eh mais negativos do que aquelas águas superficiais em contato com a atmosfera oxidante.

3.13. Mecanismos de transporte de Poluentes

3.13.1. Advecção

Denomina-se advecção o transporte provocado pelo fluxo de água. Tendo em vista que os solutos dissolvidos se movem na mesma direção que as linhas de fluxo. De acordo com Freeze e Cherry (1979); esse fenômeno pode ser calculado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \text{ (eq.7)}$$

Onde: C concentração do soluto e V_x : velocidade linear média

O cálculo da grandeza velocidade média será discutida posteriormente quando forem abordados os métodos para atenuação natural.

3.13.2. Gradiente de concentração ou Difusão Molecular

Em razão do gradiente de concentração de um fluido, ocorre o deslocamento do soluto de uma região mais concentrada para uma região mais diluída. Logo, a difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração, podendo ser calculado pela 1ª Lei de Fick (Freeze e Cherry, 1979):

$$F = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (eq.8)$$

Onde:

F: fluxo de massa por unidade de área por tempo;

D: coeficiente de difusão;

dC/dx ; gradiente de concentração.

Para sistemas onde a concentração varia com o tempo, deve ser aplicado a 2ª Lei de Fick, portanto:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (eq.9)$$

Considerando o efeito da granulometria, tem-se que (Freeze e Cherry, 1979):

$$D^* = \omega \cdot D \quad (eq.10)$$

Onde:

D^* : coeficiente de difusão efetiva;

ω : coeficiente empírico menor que 1 o efeito da porosidade média na difusão.

3.13.3. Mistura mecânica ou dispersão

A dispersão mecânica ocorre devido à variação das dimensões poros entre os grãos de solo ao longo das linhas de fluxo do consequente desvio da trajetória das partículas. Dessa maneira, ocorrem as dispersões longitudinal e transversal, cujos coeficientes estão calculados na parte que envolve a atenuação natural (Freeze e Cherry, 1979).

3.13.4. Dispersão Hidrodinâmica

Corresponde à combinação dos processos de difusão molecular e mistura mecânica (Freeze e Cherry, 1979). A influência de cada uma das parcelas na dispersão hidrodinâmica pode ser estimada a partir da Lei de Peclet (Pe);

$$Pe = dg \cdot \frac{V_x}{D^*} \quad (eq.11)$$

Onde:

dg : característica da granulometria (dimensão do grão);

D^* : coeficiente de difusão efetiva:

Logo, quanto menor o Pe, maior a contribuição da difusão molecular.

3.13.5. Mecanismos de Atenuação Natural

Dentre os mecanismos que podem atuar naturalmente sobre um contaminante provocando a redução da sua concentração em meio físicos (solo e água) estão: a dispersão, a adsorção/ absorção, a volatilização, a biodegradação / biotransformação e a degradação abiótica (Bernardes Jr. 2012)

Para o acompanhamento de um processo de atenuação natural devem ser previstos pelo menos três tipos de pontos: pontos para monitoramento de *performance* (na pluma de contaminação); pontos sentinela (entre a pluma e os receptores) e pontos de ação (contaminação próximas aos receptores) (Bernardes Jr.,2012).

As informações necessárias para a escolha da remediação pela atenuação natural são: dados sobre geologia e qualidade das águas, distribuição espacial dos contaminantes (fase residual, livre e dissolvida), variações das concentrações dos contaminantes com o tempo, característica físico-química dos contaminantes, dados geoquímicos, localização dos receptores potenciais, poços de águas subterrâneas e pontos de descarga de águas superficiais (Bernardes Jr., 2012).

3.13.6. Dispersão

Pode-se considerar a dispersão como um efeito combinado da dispersão mecânica (deslocamento entre os poros da matriz solo) e química (baseada nas diferentes concentrações em meio aquoso).

A dispersão dos contaminantes é facilitada pela percolação da água da chuva, a qual arrasta parte dos contaminantes presentes na zona insaturada para a zona saturada (focando em um aquífero livre). De acordo com tipo do solo, e sua

condutividade hidráulica, o tipo de interação para com o líquido descendente será diferenciado, possibilitando a transmissão de uma quantidade de líquido peculiar.

Nessa situação, caso os contaminantes forem líquidos menos que a água, e não solúveis em água, nas condições ambientes, será formada uma pluma de contaminação sobre o lençol freático (LNAPL). Em contrapartida, se os líquidos forem mais densos que a água, será formada uma pluma de contaminação na parte inferior da zona saturada (DNAPL). Já se os contaminantes forem solúveis em água, a dispersão química será incrementada, tornando o processo de espalhamento dos contaminantes no meio ainda mais significativo (Bernardes Jr., 2012).

$$D_x = \alpha_x \cdot V_x \text{ (eq. 12)}$$

$$D_y = \alpha_y \cdot V_y \text{ (eq. 13)}$$

Onde:

D: coeficiente de dispersão;

α : dispersividade ;

V: velocidade.

De acordo com o modelo de Neuman, as dispersividades longitudinais podem ser calculadas por (Bernardes Jr, 2012):

$$\alpha = 0,0175 \cdot L^{1,46} \text{ para } L < 100 \text{ m (eq. 14)}$$

$$\alpha = 0,32 \cdot L^{0,83} \text{ para } L > 100 \text{ m (eq. 15)}$$

Onde:

L: comprimento

3.13.7. Adsorção e absorção

A adsorção é fenômeno pelo qual as partículas do contaminante foram retidas na superfície dos grãos constituintes do solo. Diferentemente da adsorção, a qual é um fenômeno superficial, na absorção, através de um veículo, as partículas do contaminante atingem o interior dos grãos (Freeze e Cherry, 1979).

Considerando a relação da velocidade do contaminante com a velocidade da água, contaminantes que apresentam uma massa molecular elevada tendem a sofrer uma maior interação em um tipo específico de solo, o que resulta em uma menor velocidade de propagação. Como o fator de retenção é calculado por:

$$R_f = V_x / V_c \dots\dots\dots \text{ (eq. 16)}$$

Onde:

R_f: fator de retenção/ retardamento;

V_x: velocidade de água subterrânea;

Vc: velocidade do contaminante.

Pode-se inferir que poluentes de maior massa molecular tendem a apresentar um elevado fator de retenção.

Outro fator que deve ser considerado na adsorção é a fração orgânica presente, pois essa fração é diretamente proporcional ao cálculo do coeficiente de partição que pode ser empregado para o cálculo do fator de retenção (Bernardes Jr., 2012).

$$Rf = 1 + \rho_b \cdot K_d / n_e \text{ (eq. 17)}$$

Onde:

ρ_b : densidade aparente do solo (dimensão M/L³);

K_d : Coeficiente de partição (dimensão L³/M);

n_e : porosidade efetiva.

Segundo Daqing (2006), o PCF pode ser adsorvido por minerais de argila (caulinita; montmorilonita e Ilíta) e minerais óxidos (Quartzo, Goethita, Lepidocrocito e Hematita). Desse modo, a presença desses minerais no solo, juntamente com a matéria orgânica, é diretamente proporcional ao fator de retardamento para essa substância.

3.13.8. Volatilidade

A relação entre a quantidade de contaminante volatilizada e solubilizada é dada pela Lei de Henry (BERNARDES Jr., 2012):

$$C_{ar} = H \cdot C_{aq} \text{ (eq.18)}$$

Onde:

C_{ar} : pressão parcial do composto no ar;

H; Constante de Henry;

C_{aq} : Concentração do composto na água.

Sendo assim, os contaminantes voláteis tendem a ocupar os poros da zona vadosa. Pois segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos-USEPA (2012), a emissão média de um determinado composto ao longo de um intervalo de tempo pode ser estimada por:

$$E = 2 \cdot T \cdot C_{aq} \cdot A / (d + \sqrt{2 \cdot T \cdot C_{aq} \cdot \frac{t}{c_b} + d^2})$$

.....(Eq. 19).

Onde:

E_i : Emissão média do composto i ao longo do tempo;

T: Coeficiente de transferência da fase para o composto i (cm^2/s);

n_i : porosidade livre de água;

A: área contaminada (Cm^2);

C_{aq} : Concentração na fase aquosa (g/Cm^3);

C_b : Concentração do composto i do solo (g/cm^3);

h: Profundidade até a zona contaminada (cm);

t: tempo de amostragem (s).

3.14. Degradações biótica e abiótica

Em linhas gerais o processo de biodegradação está sintetizado na figura 20, compreendendo os processos de catabolismo (reações para obter energia), e anabolismo (reações envolvidas na digestão). São condições a serem satisfeitas para a ocorrência da degradação biótica (ALVAREZ e ILMAN, 2006):

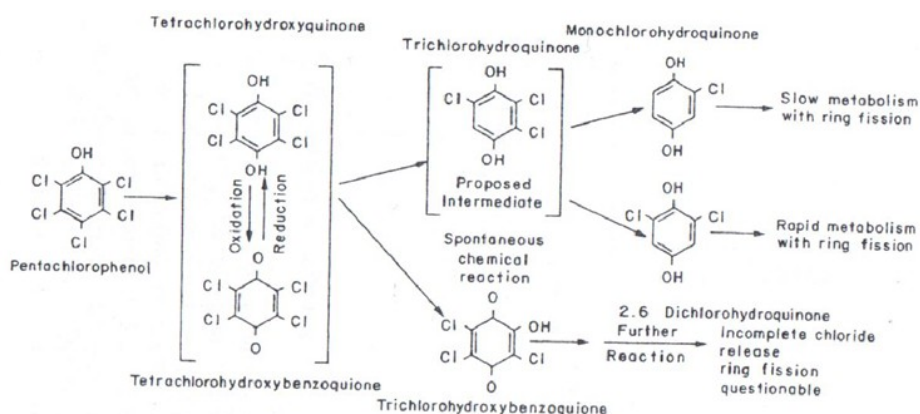
1. existência de microrganismos com potencial de decompor o contaminante;
2. presença de decompositores específicos na área contaminada;
3. acesso dos microrganismos ao poluente;

4. indução da produção de enzimas decompositoras específicas;
5. disponibilidade de doadores e/ou receptores de elétrons adequados;
6. disponibilidade de nutrientes;
7. pH e poder Tampão corretos;
8. temperatura adequada;
9. ausência de substâncias inibidoras ou tóxicas.

Vale ressaltar ainda que o processo de biodegradação é extremamente complexo, podendo envolver as seguintes reações listadas em ordem decrescente de espontaneidade aeróbica, desnitrificação, redução de Fe (III), redução de sulfato e metanogênese. Dessa maneira, a quantificação desses receptores de elétrons é de suma importância para verificar a validade da biodegradação como técnica para a remediação de uma área contaminada.

De acordo com Gimenez(2001), a degradação de PCF (200mg.Kg^{-1}) pelo fungo *Basidiomiceto Trametes villosa (Sw.) Kreisel* apresentou taxa de degradação entre 24 e 63% da quantidade presente num solo contaminado. Os produtos dessa degradação são basicamente os clorofenóis destacados no mecanismo da figura 16. Este mecanismo foi proposto por Reiner *et al.* (1978); tendo como premissa a degradação do PCF numa cultura de bactérias, de modo que a oxirredução do PCF é a etapa chave (Figura 16).

Figura 16 – Mecanismo para a Degradação do PCF em uma cultura de bactérias

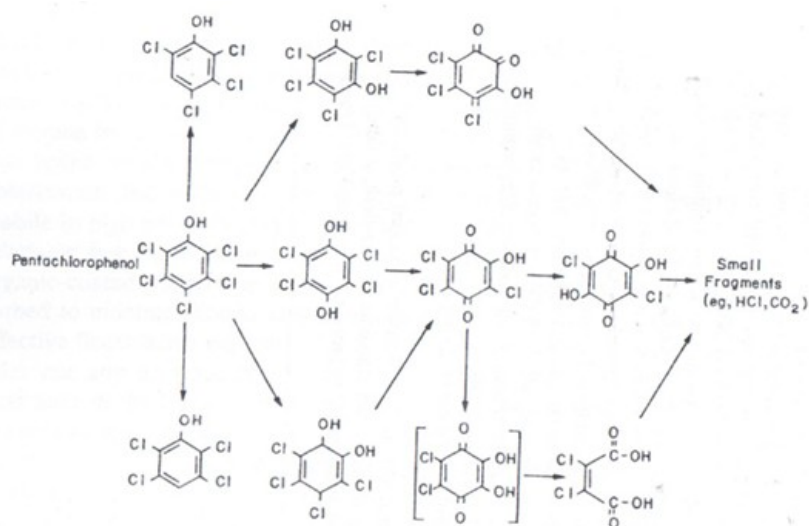


Fonte: REINER et al, 1978 apud MOORE e RAMAMOORTHY, 1984, p.153.

Em razão da necessidade de identificação da presença de decompositores específicos e receptores de elétrons na área, procedimento que apresenta grande complexidade envolvida, o mecanismo de atenuação por biodegradação não será discutido detalhadamente ao longo deste trabalho.

Ainda que, as transformações abióticas ocorram independentemente da presença de microorganismos. Dependendo do poluente podem ocorrer reações de precipitação, oxidação, hidrólise, fotólise entre outras. Segundo Wong e Crosby (1978) que propuseram um mecanismo para a fotodegradação do PCF a partir de declorações (FIGURA 17). Nessa mesma linha, Reiner et al. (1978) propôs um mecanismo para a degradação do pentaclorofenol em solos (FIGURA 18).

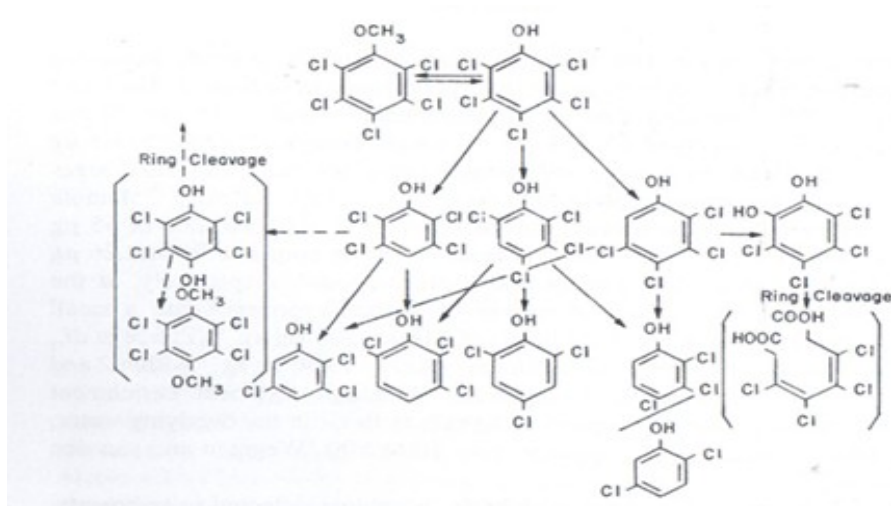
Figura 17 Mecanismo para a fotodegradação do Pentaclorofenol em uma solução aquosa.



Fonte: REINER et al, 1978 apud MOORE e RAMAMOORTHY, 1984, p.152.

Na figura 18 ilustra um mecanismo para a degradação do pentaclorofenol em solos.

Figura 18 – Mecanismo para a degradação do Pentaclorofenol no solo



Fonte: KAUFFMANN, 1978 apud MOORE e RAMAMOORTHY, 1984, p. 154.

3.15. Fotodegradação ou degradação fotoquímica

Ocorre devido à absorção de luz pelo biocida, especialmente a ultravioleta (uV), que é mais destrutiva (RADOSEVICH *et al.*, 1997); resultando na excitação de seus elétrons e, por consequência, no rompimento de determinadas ligações nas moléculas. Portanto, a degradação fotoquímica de determinado biocida ocorrerá somente se houver presença de luz com capacidade de excitar seus elétrons, sendo específica para cada inseticida (OLIVEIRA, Jr. *et al.*, 2011). Outro processo muito discutido é a fotodecomposição ou fotólise pois trata-se da degradação de uma molécula pela radiação solar. Em alguns casos, a energia absorvida é dissipada pela quebra da ligação química na molécula (CAMARGO *et al.*, 1999). A tabela 7 apresenta os valores constantes de velocidade e tempo de meia-vida para os fenóis clorados.

Tabela 7 – Valores Constantes de velocidade e tempos de meia-vida característicos de fenóis clorados (Condições: T: 298°K; C= 4 $\mu\text{mol/L}$).

	Constante de Velocidade (desvio)	Tempo de meia-vida (dias)
2-Clorofenol	0,101 (0,033)	6,9
3-Clorofenol	0,024 (0,007)	29,2
4-Clorofenol	0,059 (0,017)	11,7
2,3-Diclorofenol	0,053 (0,008)	13,2
2,4-Diclorofenol	0,045 (0,012)	15,3
2,5-Diclorofenol	0,015 (0,003)	46,3
2,6-Diclorofenol	0,139 (0,022)	5,0
3,4-Diclorofenol	0,010 (0,001)	69,9
3,5-Diclorofenol	0,040 (0,009)	17,3
2,3,4-Triclorofenol	0,377 (0,153)	1,8
3,4,5-Triclorofenol	0,032 (0,006)	21,7
2,3,4,5-Tetraclorofenol	0,107 (0,017)	6,5
Pentaclorofenol	0,327 (0,093)	2,1

Fonte: http://riodb.ibase.aist.go.jp/dbefc/nirefate/bio/RCPs_E.html. Acessado em 24/02/2018

3.15.1. Degradação do pesticida PCF

A degradação dos biocidas refere-se as mudanças na natureza química da molécula por processos físicos (fotodecomposição); químicos (oxidação-redução, hidrólise, formação de sais insolúveis em água e complexos químicos); ou biológicos (degradação microbiológica); sendo a degradação importante pelo fato de reduzir o nível de resíduo dos biocidas no solo (Figura 19) .

Segundo Crosby (1981), a remoção do PCF por processos abióticos de volatilização e fotólise são muito lentos e demorados comparado aos demais compostos recalcitrantes.

COMERCIAL ; (COR ROXA) RESÍDUOS E ATERROS; (COR VERDE) PARQUE ECOLÓGICO DO PEREQUE - Fonte: Google Earth, 2018.

Quadro 3 Informações com Base nas Áreas Contaminadas.

Identificação	Contaminantes	Etapas de Gerenciamento	Raio (m)	Existência de Fase Livre
Postos de Combustíveis				
1-Auto Posto Caiçara do Casqueiro Ltda.	Combustíveis Líquidos e PAHs	Investigação Confirmatória	11400 (> 10.000)	Não
2-Auto Posto Cubatão Ltda.	Combustíveis Líquidos	Inv. Confirmatória; Inv.Detalhada; Projeto de Monitoramento	8400 (entre 5.000 a 10.000)	Não
3-Auto Posto Mathias Ltda.	Combustíveis Líquidos	Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Plano Intervenção; Monitoramento	5100 (entre 5.000 a 10.000)	Não
4-Auto Posto Meca Diesel Ltda.	Combustíveis Líquidos e PAHs	Projeto Remediação; Projeto Monitoramento	5700 (entre 5.000 a 10.000)	Não
5-Auto Posto Olimar Ltda.	Combustíveis Líquidos	Inv. Detalhada e Plano de Intervenção	5500 (entre 5.000 a 10.000)	Não
6-Auto Posto Shalon da Nove de Abril Ltda	Combustíveis Líquidos e Solventes Aromáticos	Inv. Confirmatória; Plano de Intervenção; Monitoramento	6300 (entre 5.000 a 10.000)	Não
7-Auto Posto Viaduto Ltda.	Combustíveis Líquidos	Aval. de ocorrência; Inv. Confirmatória; Inv.Detalhada; Plano de Intervenção; Projeto de Remediação; Projeto Monitoramento	3900 (< 5.000)	Não
8-Posto do Coqueiro Ltda.	Combustíveis Líquidos e PAHs	Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Plano Intervenção; Projeto. Remediação; Projeto. Monitoramento	9200 (entre 5.000 a 10.000)	Não

9-Super Posto Pólo Ltda.	Solvente Aromáticos e PAHS	Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Plano Intervenção; Projeto. Remediação; Projeto. Monitoramento	8800 (entre 5.000 a 10.000)	Sim
INDUSTRIAS				
10-Benzoato do Brasil Ltda	PAHs e Fenóis	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada	5700 (entre 5.000 a 10.000)	Não
11-Borden Química Ind. e Com. Ltda.	Metais; Solventes Aromáticos e outros.	Inv. Detalhada; Projeto de Remediação; Projeto de Monitoramento	5500 (entre 5.000 a 10.000)	Não
12-BPI- Bunge Participações Investimentos S/A.	Metais; Outros inorgânicos; Outros contaminantes	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatório; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto de Remediação	7700 (entre 5.000 a 10.000)	Não
13-Bunge Fertilizantes S/A.	Metais e Outros inorgânicos e Outros Contaminantes	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Proj. Remediação	7700 (entre 5.000 a 10.000)	Não
14-Carbocloro S/A Industrias Químicas	Metais; Outros Inorgânicos; Solventes Halogenados; Fenois e Biocidas	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento	2600 (< 5.000)	Não
15-Columbians Chemicals Brasil Ltda.	Solventes Aromáticos; PAHs; PCBs; Outros Contaminantes; Existência de POP's.	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento	4800 (< 5.000)	Não
16-Cia. Brasileira de Estireno	Solvente Aromáticos e PAHs.	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento.	8400 (entre 5.000 a 10.000)	Não
17-Copebras Ltda.	Outros Inorgânicos; Dioxinas e Furanos	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento.	6900 (entre 5.000 a 10.000)	Não

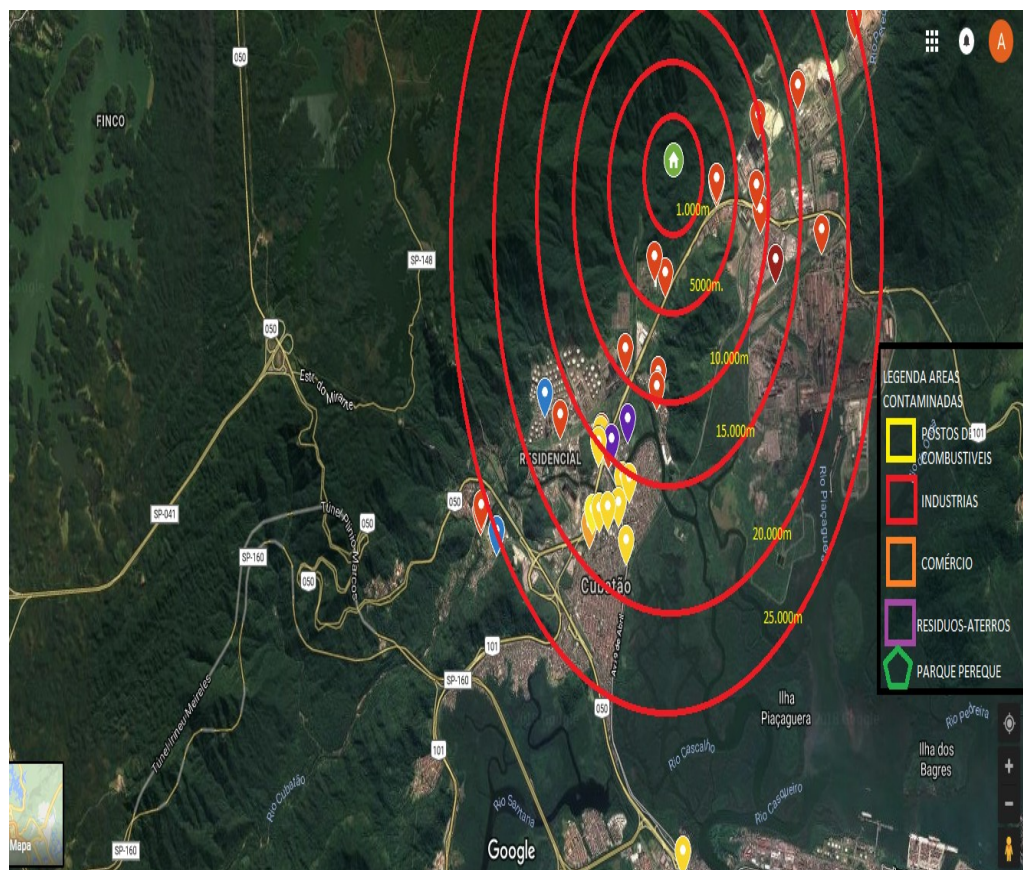
18-IFC-Ind. de Fertilizantes de Cubatão S/A.	Metais; Outros Inorgânicos, Solvente Halogenados; Solventes Aromáticos; PAHs e outros.	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada	6200 (entre 5.000 a 10.000)	Não
19-MD Papeis Ltda.	Combustíveis Líquidos e Metais	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento	9300 (entre 5000 a 10.000m)	Não
20-Mosaic Cubatão Fabricação de Fertilizantes Ltda.	Outros Inorgânicos e Outros Contaminantes	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Avaliação de Risco.	10300 (> 10.000)	Não
21-Petrocoque S/A Ind. e Comércio	Metais e PAHs	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. de Risco; Projeto de Monitoramento.	1800 (< 5.000)	Não
22-Petroléo Brasileiro AS-RPBC	Combustíveis Líquidos; metais; Solventes Aromáticos e PAHs.	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Projeto de Remediação; Projeto de Monitoramento.	18100 (> 10.000)	Não
23-Quattor Química S/A.	Combustíveis Líquidos; Metais; Solventes Halogenados; PCB's.	Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto de Remediação; Projeto de Monitoramento.	1500 (< 5.000)	Não
24-Rhodia Brasil Ltda.	Solventes Halogenados e Biocidas	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento.	1300 (< 5.000)	Não
25-Ultrafertil S/A – Jd. São Marcos	Outros Inorgânicos e Radionuclídeos	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento.	8800 (entre 5.000 a 10.000)	Não
26-Ultrafertil S/A – Raiz da Serra	Metais; Outros Inorgânicos; Solventes Halogenados; PAHs; PCB's.	Aval. Preliminar, Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada, Aval. Risco; Projeto Remediação; Projeto Monitoramento.	8800 (entre 5.000 a 10.000)	Não

27-Usinas Siderúrgicas Minas Gerais S/A USIMINAS de Cubatão	Metais; Solventes Aromáticos; PAHs; Fenóis; e outros.	Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Plano de Intervenção; Aval. Preliminar; Aval. Risco; Projeto de Remediação; Projeto de Monitoramento.	8600 (entre 5.000 a 10.000)	Não
28-Votorantim Cimentos Brasil S/A.	Combustíveis Líquidos e PAH's.	Aval. Preliminar; Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Projeto de Remediação; Projeto de Monitoramento.	5700 (entre 5.000 a 10.000)	Não
29-White Martins Gases Inds. Ltda.	Metais; Solventes Aromáticos, Solventes Halogenados	Avaliação Preliminar; investigação Confirmatória.	8800 (entre 5.000 a 10.000)	Sim
COMERCIO				
30-Gafor Ltda	Combustíveis Líquidos e Outros Inorgânicos; Solventes Aromáticos e PAH's.	Aval. Preliminar, Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval.Risco; Proj. Remediação; projeto de Monitoramento.	8700 (entre 5.000 a 10.000)	Não
31-Transportadora Meca Ltda	Combustíveis Líquidos.	Investigação Detalhada	8800 (entre 5.000 a 10.000)	Sim
RESÍDUOS				
32-Prefeitura Municipal de Cubatão –Sítio Areais.	Metais e Biocidas	Avaliação Preliminar e Investigação Confirmatória.	5500 (entre 5.000 a 10.000)	Não
33-CIESP-Diretoria Regional de Cubatão – Lixão de Pilões	Metais; Solvente Halogenados; Solventes Aromáticos; Biocidas.	Aval. Preliminar. Inv. Confirmatória. Inv. Detalhada, Aval. Risco, Projeto de Remediação; Projeto de Monitoramento.	6200 (entre 5000 a 10.000)	Não
34-Rhodia Brasil Ltda.	Solventes Halogenados	Aval. Preliminar, Inv. Confirmatória; Inv. Detalhada; Aval. Risco; Projeto de Remediação; Projeto de Monitoramento.	1300 (entre 5000 a 10.000)	Não

Fonte: CETESB, 2012; Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos de Cubatão (2012) Adaptado.

A contaminação por biocidas apresenta como *hot spot* uma área pertencente a empresa Rhodia/Clorogil S/A, a qual consta no catálogo de áreas contaminadas e remediadas da CETESB (Apêndice A). A figura 20 mostra de forma esquemática a distância de algumas dessas áreas em relação ao PEP.

Figura 20 Distância em metros entre os empreendimentos potencialmente contaminados em relação aos pontos monitoramento do Parque Ecológico do Perequê (Cubatão –SP)



Fonte: Google Earth, 2017 (acesso em: 23/03/2018-Adaptado).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de Estudo

O presente estudo será realizado com solos do Parque Ecológico do Perequê localizada na sub-região Areias, no Município de Cubatão – SP, Região Sudeste do Brasil, pertencente à microrregião de Santos e à mesorregião Metropolitana de São Paulo (**ANEXO A e B**), segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2010). A presente parque, conhecida localmente como Parque Ecológico do Rio Perequê, situa-se entre os paralelos 23° 52' 47,2" a 46° 26' 54,5" de latitude sul e os de longitude oeste, nas dependências, propriedade da Empresa Carbocloro; estrada Caminho do Mar, Km 42, SP-148, com 9,2 Km de extensão (figura 21).

Figura 21 Mapa Territorial da Cidade de Cubatão/SP



Fonte: Mapa Territorial da Cidade de Cubatão /SP (Fonte: Google Maps, 2017. <https://www.google.com/maps/place/Cubat%C3%A3o,+SP,+Brasil/@-23.8681272,-46.4790074,12z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x94ce10f2c21f7651:0xaa349e6a7195a8cc!8m2!3d-23.8916151!4d-46.4244141?hl=pt->

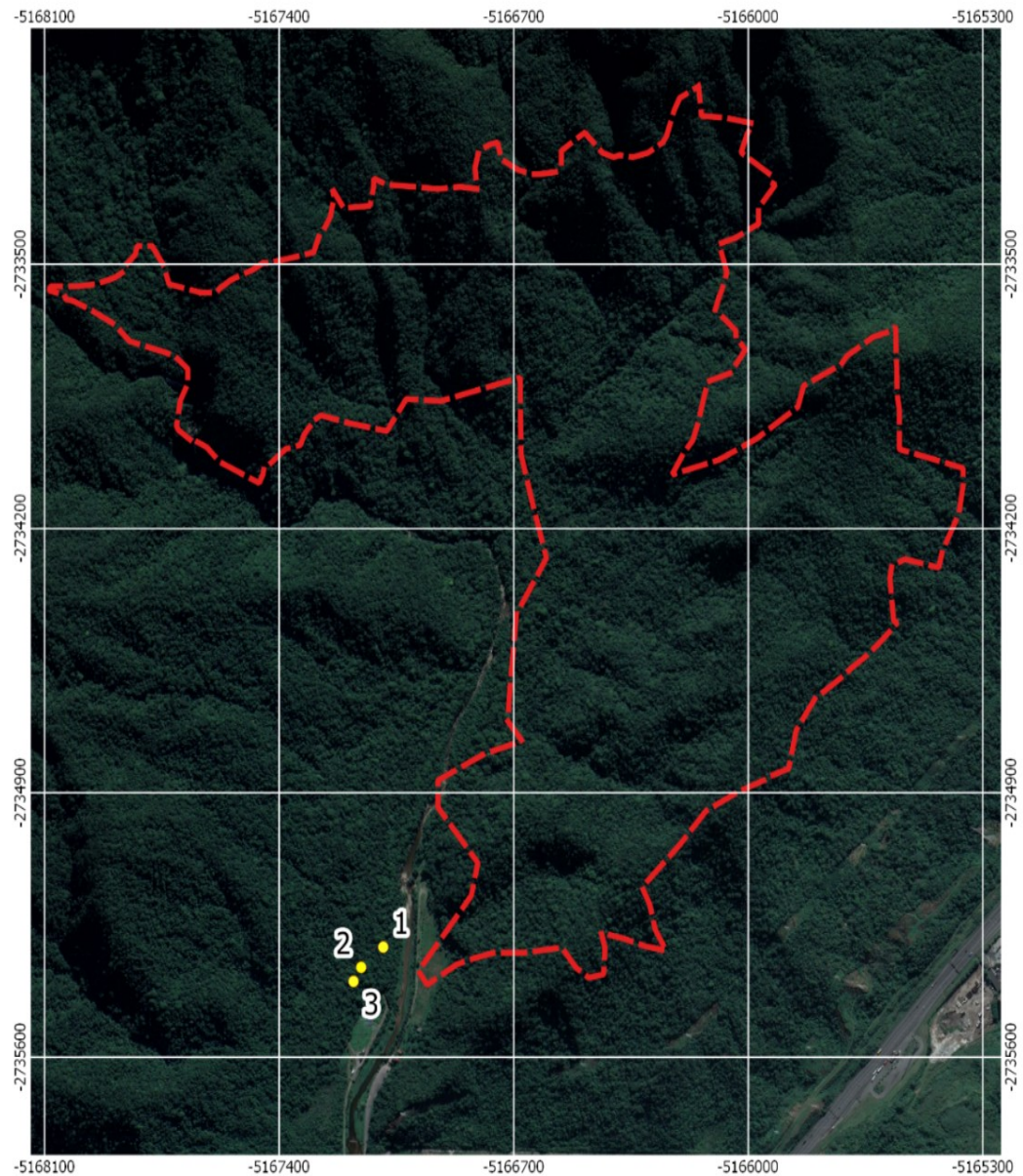
4.2. Coleta de Amostras

4.2.1. Coleta de amostras no solo e sedimento

O levantamento dos solos já foi realizado em uma das extremidades do Parque Ecológico do Perequê, no período de inverno seco (Junho e Agosto), utilizando-se a metodologia do Manual de descrição e coleta de solo no campo (SANTOS *et al.*, 2005). Foram coletados de cada ponto cerca de um quilograma de solo, num perfil de solo de 30 cm, em área de bosque completamente exposta a incidência solar; e na margem do rio dentro da portaria nº1 do Parque Ecológico Perequê; as coletas foram realizadas no mês de Junho e Agosto/2017.

Foram amostrados três pontos localizados no Parque Ecológico Perequê, próximo a fonte de contaminação do PCF (**FIGURA 21**); assim, o armazenamento foi feito em sacos plásticos lacráveis novos, recebendo cada qual uma respectiva numeração.

Figura 21-Localização dos Pontos de Coletas das Amostras



Legenda

Pontos de Coleta

● 1-CASA

● 2-RIO

● 3-ESTRADA

▬ Limite Pq Pereque

1:18.000

250 0 250 500 750 m



SISTEMA DE PROJEÇÃO CARTOGRÁFICA: WGS 84 - Pseudo Mercador

Responsável: ADRIANO R. ARAUJO

FONTE: Google Earth (imagem)

DATA: 20/10/2017

A amostragem da área impactada se deu a margem direita do Rio Perequê (Cubatão/SP), sob as coordenadas no ponto 1 (23°51'4,44"S e 46°25'0,92"W); no ponto 2 (23°51'6,5"S e 46°25'2,52"W); no ponto 3 (23°51'7,37"S e 46°25'3,09"W).

4.2.2. Amostragem em água

As coletadas foram realizadas no mês de Julho de 2017, em 02 estações amostrais no rio Perequê, sendo a primeira estação no interior do Parque Ecológico do Perequê (ponto 02 da figura 21), e segunda estação na entrada do Parque (ponto 03 da figura 21).

4.2.3. Sonda Multiparâmetros

Foi utilizada a sonda multiparâmetros marca YSI, modelo 63/100FT. Trata-se de uma ferramenta eletroeletrônica que fornece parâmetros ambientais (tais como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e potencial redox) a partir de membranas específicas. Para tanto, é de suma importância que o equipamento esteja calibrado. A tabela 8 fornece uma relação entre o significado da leitura com a sua respectiva unidade.

Tabela 8. Tabela de leitura a combinação medidor/sonda:

Abreviação	Significado	Unidade
TEMP	Temperatura da sonda	°C ou °F
pH	pH acidez/Alcalinidade	pH ou pHmV
OD/DO	Oxigênio Dissolvido	% de sat. e/ou mg/L
EC	Condutividade Elétrica	uS/Cm ou mS/Cm.
TDS	Total de sólidos Dissolvidos	ug/L ou gr/L
SAL	Salinidade	PSU ou ppt.
Eh	Potencial de redução de oxidação/redox.	mV

Fonte: Manual Sonda YSI (www.agsolve.com.br); acesso em 15/04/18.

4.3. Preparo de amostras

4.3.1. Amostragem em solo

As amostras coletadas foram devidamente armazenadas em sacos plásticos limpos e identificadas. Já no Laboratório Multidisciplinar Didático (NATEPE) da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) – Campus Diadema, as amostras foram secas ao ar, maceradas em almofariz utilizando um pistilo e passadas em uma peneira granulométrica de 2 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA).

Essas amostras foram homogeneizadas e separadas para as análises químicas e físicas (EMBRAPA, 1997). A homogeneização foi feita utilizando o método de quarteamento de pilha alongada, o qual é necessário para uma maior representatividade da quantidade de amostra a ser analisada em relação ao todo coletado. Esse método consiste em distribuir igualmente a amostra em uma chapa metálica ou superfície limpa, de forma equitativa, formando uma pilha alongada. Posteriormente são separadas as pontas da pilha utilizando uma espátula, sendo este material distribuído novamente na pilha para diminuir o erro amostral. Por fim, são separadas as partes necessárias para cada análise de forma equitativa (Góes, 2014).

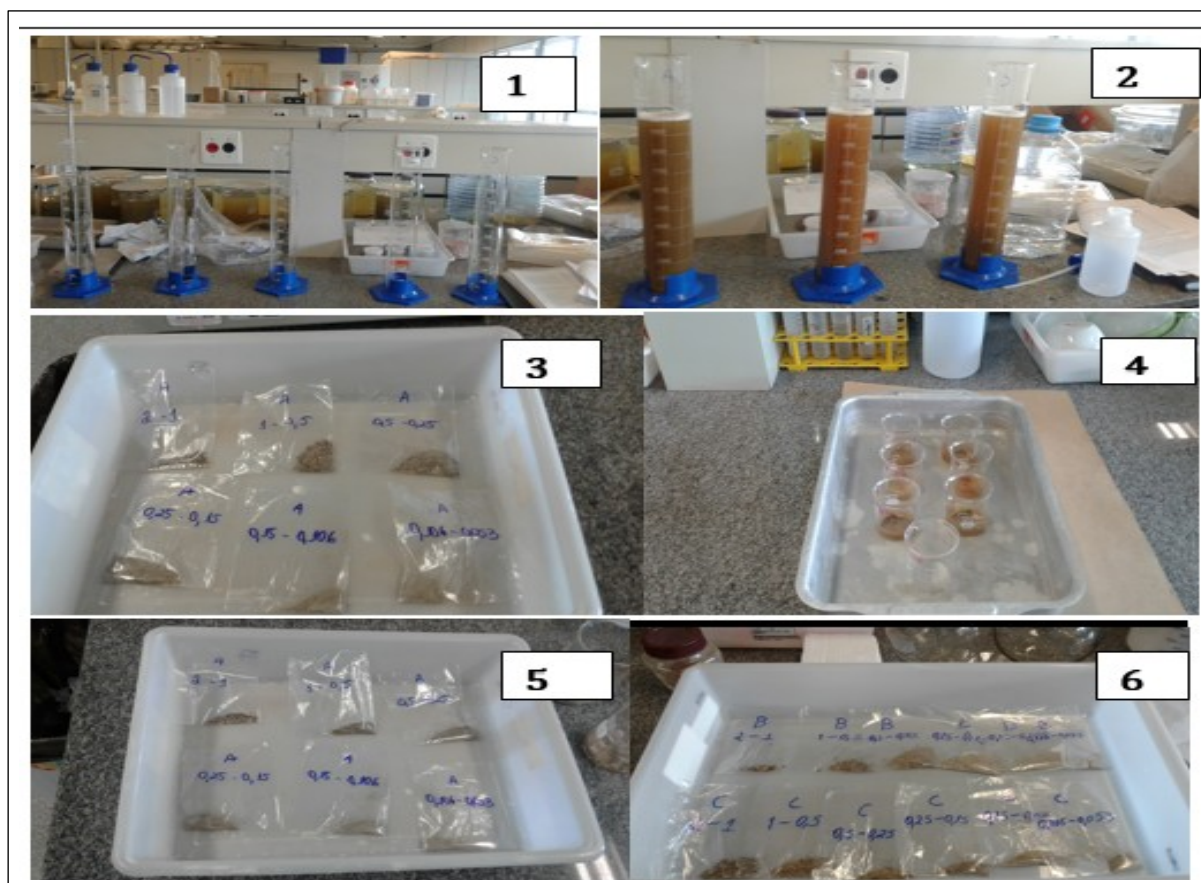
4.3.2. Caracterização Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada através do método da pipeta. Esse método utiliza a desagregação mecânica, com o auxílio de dispersante químico, para que as partículas fiquem dispersas na solução do solo, possibilitando assim, a separação por sedimentação e avaliação da proporção relativa das partículas areia, silte e argila (EMBRAPA, 1997; CAMARGO *et al.*, 2009).

Foram utilizados 20,0000 g (4 casas de precisão) de amostra de solo, e 10 mL de solução dispersante, tendo sido utilizado hexametáfosfato de sódio tamponado com carbonato de sódio anidro (35,7 g de $(\text{NaPO}_3)_6$ + 7,94 g de Na_2CO_3 anidro – (Embrapa, 1997)). O dispersante e 100 ml de água deionizada foram colocados em um pote de vidro de 500 ml, o qual foi agitado em um agitador orbital de barra deslizante (Tecnal TE-145), a 200 rpm durante um período de 24 h. A solução agitada foi, então, transferida para uma proveta de 1000 ml, onde foi completado o seu volume com água deionizada e agitado com um bastão de borracha durante 30 s. Em seguida, deixou-se sedimentar por tempo determinado de acordo com a Lei de Stokes (**Figura 22**).

Após a sedimentação pipetou-se 10 mL da suspensão em uma profundidade de 5 cm para determinação da fração argila ($< 0,002$ mm) e em uma profundidade de 10 cm para a fração silte ($0,053 > 0,002$ mm). As frações silte e argila foram secas em estufa (105 a 110°C) e, por fim, foram pesadas.

Figura 22 Processos de Análise Granulométrica



1- Pipetas Graduadas conforme Protocolo de Análise Granulométrica (EMBRAPA,1997; CAMARGO et al, 2009);2- Amostras Sedimentado; 3 Resultados das frações areia; 4- Resultados das frações areia; silte das amostras de solos (A-CASA;B-RIO ;C-ESTRADA)

Após a separação das frações silte e argila, a solução foi peneirada em uma malha de 0,053 mm e levada para a estufa (105 a 110°C) e, então, a fração areia foi separada por peneiramento, em peneiras de 0,106 mm, 0,25 mm, 0,5 mm e 1 mm, e depois, a areia presente em cada peneira, foi colocada em uma cartolina preta para facilitar a visualização dos grãos e também, o acondicionamento de cada amostra em sacos plásticos para posterior pesagem. Foi preparada também uma prova em branco, colocando-se o dispersante em uma proveta de 1000 ml, adicionando água

até completar, agitando por 30 segundos e pipetando-se após o tempo corresponde à fração argila, em 5 cm de profundidade. O dispersante da prova em branco foi deixado em estufa nas mesmas condições das amostras.

Os cálculos utilizados para quantificar as proporções de argila e silte foram:

$$\text{Teor de argila} = [\text{argila (g)} + \text{dispersante (g)}] - \text{dispersante (g)} = \text{argila 1} \quad (1)$$

$$\text{Teor de silte} = [\text{argila (g)} + \text{silte (g)} + \text{dispersante (g)}] - \text{argila 1} = \text{silte 1} \quad (2)$$

Para corrigir os resultados para os 1000 mL de volume da proveta, temos que:

$$\text{argila 1} \cdot 100 = \text{argila (g)}$$

(3)

$$\text{silte 1} \cdot 100 = \text{silte (g)}$$

(4)

Para transformar os valores em porcentagem, temos que:

$$\% \text{ argila} = \frac{\text{argila (g)} \cdot 100}{\text{massa de solo pesada (20 g)}}$$

(5)

$$\% \text{ silte} = \frac{\text{silte (g)} \cdot 100}{\text{massa de solo pesado (20 g)}}$$

(6)

Para as areais, usa-se os valores absolutos (g) e transforma-se cada fração de areia e a areia total em porcentagem:

$$\% \text{ areia} = \frac{\text{areia (g)} \cdot 100}{\text{massa de solo pesado (20 g)}}$$

(7)

Depois de calculadas as porcentagens, os valores são multiplicados por dez, para se obter valores na unidade de g kg⁻¹, que é a mais utilizada atualmente.

4.3.3. Procedimentos para determinação do pH do solo

Foi empregado o procedimento experimental descrito no Manual de Análises de Solos da EMBRAPA, tendo só utilizados todas materiais e reagentes indicados, bem como uma Balança Analítica HANNA e um medidor de pH Thermo Scientific HANNA A324. Os valores obtidos podem ser interpretados de acordo com os tópicos da tabela 9.

Tabela 9. Interpretação dos Valores de pH do solo:

- | |
|---|
| <p>A) Valores de pH em água que 3,5 (obtidos em amostras submetidas a ciclos repetidos de umedecimento e secagem); indicam a presença de ácidos sulfatados (solos tiomórficos).</p> <p>B) Valores de pH abaixo de 4,5 podem significar que quantidades apreciáveis de hidrogênio trocável, além de alumínio trocável, estão presentes.</p> <p>C) Valores de pH abaixo de 5,2, na maioria dos solos minerais, indicam problemas de toxicidade de alumínio para a maior parte das plantas cultivadas (solos “álidos”).</p> <p>D) Valores de pH entre 5,3 e 6,0 indicam solos com saturação por bases acima de 50%, mas com baixa acidez que poderia afetar cultivos muito sensíveis à acidez (p.ex. alfafa).</p> <p>E) Valores de pH entre 6,5 e 8,0 indicam solos completamente saturados por bases (carbonatos livres podem estar presentes).</p> <p>F) Valores de pH entre 8,0 e 8,5 indicam que o solo tem carbonatos livres.</p> <p>G) Valores de pH entre 8,0 e 10,0 indicam que apreciáveis quantidades de sódio trocável estão presentes.</p> |
|---|

Fonte: Baseado em Buol et al., (2002) *apud* in Lepsch et al., (2011).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Granulométrica

Os dados apresentados indicam que o solo da área próximo a CASA USP (1) é predominantemente franco-arenoso (69,31%); siltoso (17,14%) e argila (13,52%); com altos teores de matéria orgânica e alta umidade; na área da estrada (3) é predominantemente franco-arenoso (60%); siltoso (14,25%); e argiloso (13,65%) (QUADRO 7). Um ponto que apresenta característica granulométrica diferenciada é a área próxima a área do rio (2); onde os dados apresentados indicam que o sedimento do leito do trecho de trabalho do Rio Perequê é predominantemente arenoso (90,97%); silte (4,79%)e argila (4,22%); no qual encontra-se um sedimento areia fina (70,85%) e areia grossa (3,85%) (ABNT 6502 (1994) e 7181 (1994), apud in Santos, et al.,2005).

A Figura 23, referente ao diagrama Triangular (Embrapa 2006), a demonstra as porcentagens de areia; silte e argila dos pontos de coleta. Com base na análise granulométrica, as diferentes frações de partículas que constituem um solo podem ser desveladas, permitindo assim a classificação da sua textura. Nesse ensejo, uma curva de distribuição granulométrica indica o diâmetro de partículas separadas por diferentes peneiras, tendo o tipo de solo caracterizado após alocação das porcentagens identificadas na curva granulométrica em um diagrama triangular. Desse modo, identificando um solo com 13,65% de argila; 14,25% de silte; sendo a classificação estrutural indicada pelo diagrama triangular empregado pela EMBRAPA (2006) será a areia franco arenosa (**FIGURA 23 e QUADRO 7**).

Quadro 7 Classificação Granulométrica das amostras de solo do PEP(Adaptado).

Profundidade		Areia (g kg ⁻¹)					Silte	Argila	Textura
(cm)	muito grossa	grossa	média	fina	muito fina	total	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(USDA)
Amostra A									
0 - 30	56,44	133,41	171,47	240,95	91,05	693,32	171,48	135,20	franco-arenosa
Amostra B									
0 - 30	7,86	30,70	162,74	600,09	108,39	909,77	47,95	42,28	arenosa
Amostra C									
0 -30	134,83	185,76	91,34	209,16	99,87	720,95	142,49	136,56	franco-arenosa

Fonte: Araújo, A.R.(2018) (adaptado de Santos, et al.,2005)

Figura 23 Diagrama Triangular (USDA, 2018)¹

Resultados:

Argila=13,65%

Silte= 14,25%

Areia Fina= 20,91%

Areia Muito Fina= 9,98%

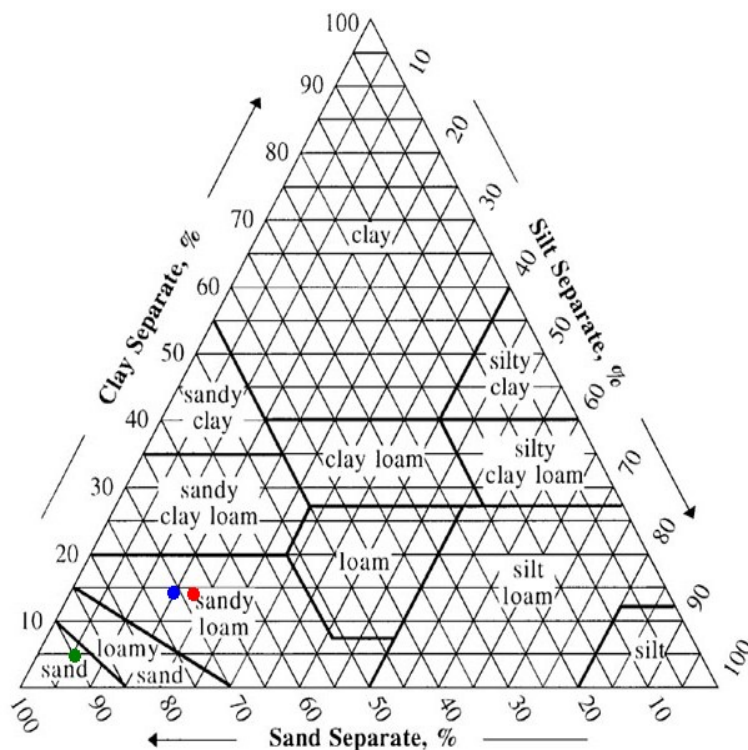
Areia Média= 9,13%

Areia Grossa= 18,57%

Areia Muito Grossa= 13,48%..... **Total Areia = 72,07%**

Resultado

Areia Franca Arenosa



Legenda: Amostra A (CASA); Cor vermelho; classificação Sandyloam (franco arenoso; Amostra B (RIO); cor verde; classificação Sand (Arenosa); Amostra C (ESTRADA); Cor Azul ; classificação Sand (Franco Arenoso); Adaptado do Triângulo Textural USDA 2018 (Fonte: www.nrcs.usda.gov Acesso em 18/05/18).

¹USDA. Calculation triangle Textural. <https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/survey/?cid=nrcs142p2_054167>. Acesso em 18/05/2018

5.2. Análise do pH e distribuição do PCF e derivados no solo no Parque

Analizando primeiramente o fator de retenção do PCF para as condições solo local, foram encontrados os valores listados na tabela 12 (CETESB,2012).

Tabela 12 – Valores característicos do solo local.

Parâmetros	Unidades	Valores
Densidade Aparente	g/Cm ³	1,72
Porosidade Efetiva	%	10
Porosidade Total	%	31
TOC	%	0,40
Umidade	%	12

Fonte: CETESB, 2012

Com base nesses valores, visando à determinação do fator de retenção ou retardamento (Rf), deve ser calculado primeiramente o fator de adsorção para o carbono-orgânico no solo (Koc) por (Bernardes Jr., 2012):

$$\text{Log Koc} = 1,00.\text{logKow}-0,21$$

Onde: Kow o coeficiente de partição octanol-água da substância.

Para o PCF o valor de Kow é igual a 3,695. Vale ressaltar que quanto menor esse valor (mais próximo de zero), maior a solubilidade em água do composto. Dessa maneira, o valor de Koc é de:

$$\text{LogKoc} = 3,695 \rightarrow \text{Koc}=4960$$

Com base no valor de Koc, pode ser calculado o fator de partição (Kd):

$$\text{Kd} = \text{Koc.foc}$$

Onde:

foc: fração de carbono orgânico no solo.

Como foc equivale ao teor de matéria orgânica (TOC), o valor de Kd pode ser calculado por:

$$K_d = 0,40 / (100) \times 4960 \rightarrow K_d = 19,82$$

Empregando o valor de Kd, determina-se o fator de retenção:

$$R_f = 1 + (p_b \cdot K_d) / n_e \dots\dots\dots (ep.21)$$

Onde:

p_b: densidade aparente do solo (Dimensão M/L³);

K_d: Coeficiente de Partição (Dimensão L³/M);

n_e: porosidade efetiva.

$$R_f = 1 + (1,72.8,06E^{-07}) / 0,33 \rightarrow R_f = 104,3$$

Comparando com outros valores de R_f (**Tabela 13**), fica claro que o PCF é pouco móvel, apresentando a tendência de permanecer na matriz sólida, cerca de ; pois as substâncias com valores de fator de retenção maior que um (>1,00) apresenta maior velocidade deslocamento. Em relação a tabela 9; apresenta os valores de R_f do etanol, que se movimenta com praticamente a velocidade da água, sendo o benzeno, portanto, 10 vezes mais lento e o naftaleno 63 vezes mais lento que o etanol.

Tabela 13 – Fatores de retardamento para as condições do site.

Substância	R _f (Adimensional)
Benzeno	10,5
Etanol	1,3
Naftaleno	63,6
Benzopereno	45385,2

Fonte: BERNARDES JR. 2012, p.20.

Entretanto, o pH médio encontrado a partir das amostras de solos coletadas no Parque Ecológico Perequê (PEP) foi igual a 4,76 (quatro); o que aponta para um

meio levemente ácido. Nessa condição, o pentaclorofenol (PCF) está na forma de pentaclorofenato, o que implica em um aumento da sua solubilidade em água reduzindo a quantidade de contaminante adsorvido nas partículas de solo.

Nesse ínterim, vale ressaltar que Lepsch et al.(2011) e Oliveira Jr., et al.,(2011), afirmam que em valores de pH baixos, as substâncias húmicas apresentam-se mais globulares, favorecendo a criação de sítios hidrofóbicos que aumentam sua interação com o biocida. Desse modo, o valor de R_f poderia ainda ser aumentado.

5.3. Análise do pH e distribuição do PCF no Rio Perequê (sedimento e água superficial)

A figura 21 ilustra a localização dos poços de coleta de amostras na área da Parque Ecológico do Perequê (pontos 02 e 03), sendo que o quadro 4 aponta a localização um UTM desses pontos.

Quadro 4 – Localização em UTM dos pontos de coleta de amostras e poços de monitoramento

Ponto	Coordenadas em UTM			
	zona	Latitude	Longitude	Altitude (m)
1	23K	23°51'4,44"S	046°25'0,92"W	14
2	23K	23°51'6,58"S	046°25'252"W	9
3	23K	23°51'7,37"S	046°25'3,09"W	18

Fonte: Sonda Multiparâmetros – Autoria própria.

O quadro 5 ilustra os parâmetros físico-químico dos poços de coleta de amostras; na área da Parque Ecológico do Perequê sendo que, este aponta as variáveis ambientais obtidas pela sonda multiparâmetros YSI 63/100FT.

Quadro 5 Dados dos parâmetros físicos da amostra de solos e água do Parque Ecológico Perequê (Cubatão /SP)

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Profundidade (metros)	0,68	NA	18,0
Temperatura da Água (°C)	17,8	NA	17,9
O.D. (mg/L)	9,91	NA	9,83
Eh (m.V)	625	NA	550,8
Condutividade (uS/Cm)	29,4	NA	29,5
pH	5,8	NA	5,33

Fonte: Sonda Multiparametros YSI 63/100FT – Autoria própria.

O quadro 6 ilustra a localização dos poços de coleta de amostras; na área do Parque Ecológico do Perequê, sendo que o quadro 5 aponta os valores de pH em solos obtidos pelos procedimentos que seguiram as orientações do protocolo EMBRAPA (1987), com pH em H₂O (1:1).

Quadro 6 Análise de pH através da leitura das amostras de solos contaminada do Parque Ecológico Perequê

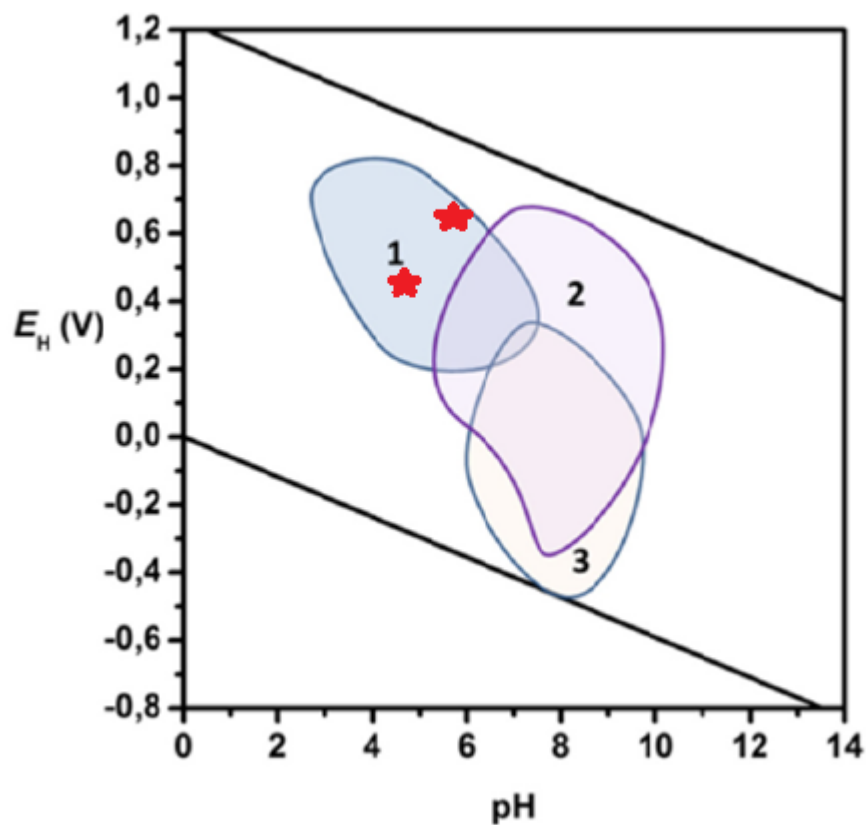
	1-CASA	2-RIO	3-ESTRADA
Latitude	23°51'4,44"S	23°51'6,58"S	23°51'7,37"S
Longitude	46°25'0,92"W	46°25'2,52"W	46°25'3,09"W
pH	4,82	4,25	4,71

Fonte; Autoria própria.

De maneira geral, os valores de pH diminuíram com o aumento da profundidade. No período de coleta, que ocorreu no inverno (julho/2017), o valor máximo ocorreu no ponto amostral 1, apresentando o valor de 5,88. Já no menor valor encontrado foi de 5,33. Portanto a partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que todos os pontos amostrais do período de coleta (julho/2017), estão de acordo com a legislação variando de 5,33 a 5,88 no período de inverno (CETESB,2016).

Na figura 24 os valores de pH obtidos estão correlacionados ao potencial redox. Percebe-se claramente que o meio é oxidante, compatível com as características de uma água de chuva.

Figura 24 Diagrama de Eh x pH (adaptado):



Legenda Diagrama Eh x pH mostrando a área de estabilidade da água, tendo na parte superior a linha que delimita a sua oxidação e na parte inferior, o limite da sua redução. Áreas de predominância obtidas para água de: Chuva (1); rios e lagos (2); e águas subterrâneas (3) figura adaptada com acréscimo dos pontos de pH e Eh; em vermelho das áreas de coleta do Parque Ecológico do Perequê (fonte: JARDIM, W.F., 2014).

5.4. Microrganismos no solo

Os parâmetros de controle biótico são referentes às necessidades intrínsecas da flora microbiana (COOKSON, 1995; ROSA, 2001), podendo se destacar: microrganismos que degradam os compostos orgânicos responsáveis pela contaminação e o material que será utilizado pelos microrganismos como fonte de energia e carbono (ROSA, 2001).

A superfície do solo contém grande número de microrganismo que incluem bactérias aeróbicas ou anaeróbicas, fungos, actinomicetos e protozoários. Segundo Moreira e Siqueira (2002): a maior concentração microbiológica do solo situa-se, de modo geral, na camada de 0 cm a 20 cm de profundidade, como observado na Tabela 13, pois nesta camada ocorre maior acúmulo de matéria orgânica do solo por deposição do material vegetal da parte superficial (superior). Os solos sem cobertura vegetal tendem a ter menos matéria orgânica, pois esta não é resposta pelo material vegetal. Portanto, estes solos têm uma comunidade biológica menor e menos diversificada.

Assim, não foi observada a presença de fungos que nos pontos de coleta de amostras do Rio Perequê e do Parque Ecológico do Perequê ; que devido à alta incidência de radiação solar e pouca presença de vegetação de estágio secundário somente observamos presença de vegetação nos estágios primários nos pontos de coleta que não existia a presença de fungos Acnomicetos e Basidiomicetes em processos de atenuação natural para comprovar a presença do pentaclorofenol e seus derivados nos pontos de coleta tanto no solo como na água superficial pois segundo Moreira e Siqueira em 2002; os microrganismos da família dos Basidiomicetes e Acnomicetes participam ativamente nos processos de atenuação natural.

5.5. Formação de derivados do Pentaclorofenol (PCF)

O PCF é estável nas condições ambientes apresentando um tempo de meia-vida de 2,1 dias, apesar desse tempo ser inferior a quase todos outros clorofenóis. Tomando-se por base os mecanismos de degradação biótica previstos no item 3.14, e a diversidade de compostos verificados nos pontos de amostragem, pode-se concluir que os processos bioquímicos estão atuando na decloração do PCF.

Como os tempos de meia-vida para os clorofenóis em solução é da ordem de dias – em casos meses; presume-se que estes compostos, não perdendo de vista as condições ambientes, tendem a resultar em concentrações que superem os limites de detecção de equipamentos.

6. CONCLUSÃO

Em virtude da impossibilidade de realização da técnica cromatografia gasosa com detecção eletrônica (ECD) não foi possível confirmar a presença dos contaminantes PCF e derivados no site. Todavia, as análises efetuadas possibilitam algumas considerações sobre o processo de atenuação natural destes contaminantes na área de estudo:

1) Por apresentar um fator de retenção elevado para as condições locais, o PCF tende a ficar retido no solo, não alcançando assim o lençol freático. Assim, tambores deste contaminante enterrados viabilizam a presença de clorofenóis na área;

2) Variações de pH do solo possibilitam a transformação do PCF em pentaclorofenato, favorecendo sua dispersão no meio;

3) As águas do Rio Perequê, época de seca em Cubatão (inverno), apresentam características oxidantes, compatíveis com uma água de chuva. Essas características, aliadas com os valores baixos de pH, favorecem a transformação do PCF em pentaclorofenato, fato que incrementa sua solubilidade em água nas condições ambientes;

4) Não foi verificada a presença de fungos basomicetos na área, os quais poderiam contribuir com os processos de decomposição do PCF;

5) Dado o tempo que estes contaminantes estão enterrados, possivelmente a área está repleta de clorofenóis derivados do PCF por intermédio de transformações bioquímicas.

Dessa maneira, conclui-se que os riscos à saúde que seriam oferecidos pelo PCF e derivados aos frequentadores do Parque Ecológico do Perequê (Cubatão/SP), são reais. Entretanto, é importante que os dados pertinentes a uma investigação confirmatória da área sejam conhecidos, pois existem na região outras

possíveis fontes de contaminação, razão esta que torna verossímil a possibilidade da presença desses contaminantes na área de estudo.

REFERENCIAS

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR – 7181 (1984). Solo – Análise Granulométrica**, Rio de Janeiro, 1984. CB2: 13.p.

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR – 7182 (1986). Compactação dos Solos**, Rio de Janeiro, 1986. CB2.

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR – 6502 (1995). Compactação dos Solos**, Rio de Janeiro, 1986. CB2

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR – 13600 (1996). Solo – Determinação do Teor de Matéria Orgânica por Queima a 440°C**. Brazilian Association for Technical Standards, São Paulo –SP, Brazil.

ACPO – *Associação dos Contaminados Profissionalmente por Organoclorados. Contaminação ambiental e exposição ocupacional e urbana ao hexaclorobenzeno na Baixada Santista*, SP, Brasil, 1998. Disponível em: <<http://www.acpo.org.br/biblioteca/bb/POPs.htm>> Acesso em: 23 out.2007.

ALBERTO, M.C. **Heterogeneidades geológica e o gerenciamento de áreas contaminadas em local situado na Interface da Serra do Mar com a Planície Aluvionar do Rio Cubatão (Cubatão/SP)**. Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista – Instituto de Geociências e Ciências Exatas- Rio Claro- São Paulo: [s.n.], 2010. 218f.

ALVES, C. C. A. **Deslocamento e Adsorção de um Pesticida (PCP) em um solo agrícola em Santa Catarina: estudo experimental e simulação**. Dissertação de Mestrado Engenharia Química. Curso de pos-graduação Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, 1998, 109p

ALVAREZ P.J.J.; ILMAN W.A. **Biorremediation and natural attenuation – Process fundamentals and mathematical models**. Wiley Interscience, EUA, 2006, 402p.

ANA (AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS) - **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidade aquática e efluentes líquido/ Companhia ambiental do Estado de São Paulo**; Organizador Carlos Jesus Branchi... [et al].. – São Paulo: CETESB; Brasília, 2011.

ARRUDA, T.L.; JARDIM, W.F. Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton. **Química Nova**. Vol.30, nº 7; p. 1628-1632, 2016. [online] <<https://www.researgate.net/publication/244750745>>.Acesso em 24/04/2017.

AVANZI, I.R.; GRACIOSO, L.H.; BALTAZAR, M.P.G. PERPETUO, E.A.; NASCIMENTO C.A.O. **Uma reflexão aos danos causados por acidentes de organoclorados**. UNISANTA: BIOSCIENCE – p. 169-178; Vol.4 (2015), nº 3.

ATSDR – **Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Evaluación de Riesgos em Salud por la Exposición a Residuos Peligrosos**. Servicio Nacional de Información Técnica (SNIT) del Depramento de Comercio de los E.E.U.U. Numero: PB92-147164, 1992.

ATSDR- **Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Hexachlorobutadiene**. Atlanta. GA: U.S. Departamento of Health and Human Services, Public Health Service, 1994. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts42.html>> Acesso em : 23.nov.2017.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental** (Tradução e revisão técnica : Grassi, M.T.) – 4º edição- Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALLAMNUT, N.; MATHEUS, D.R.. *Characterization of Fungal inoculum used in soil biorremediation*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.38.; p.248-252. 2007.

BERNARDES Jr. C. **Tecnologia de Remediação de Solos e Aquíferos** (Apostila do Curso de Engenharia Ambiental). São Carlos: UAB/UFscar, 2012.

BORRELY, S.I. **Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixe de elétrons, avaliada com as espécies. V. *Fischery*, *D. Similis* e *P. reticulata*.** (Tese Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas (IPEN). Universidade de São Paulo – USP – São Paulo, 2001.

BOULET, R. **Análise Estrutural da Cobertura Pedológica e Cartográfica.** In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 21. 1988, Campinas. Anais...Campinas: SBCS, 1988. p. 79-90.

BRANCHER, A.; CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A. Occurrence of physiological disease in flooded rice fiels. ***Ciência rural, Santa Maria, V.26,n.1, p. 149-151, 1996.***

BRANCHER, A.; CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A. Adubação orgânica e mineral e calagem influenciando o rendimento do arroz irrigado. ***Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, V.33, n.4, p. 397-403, 1998.***

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). ***Resolução CONAMA nº420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009,págs. 81-84. Disponível em: Acesso em 01 de dezembro 2012.***

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). ***Resolução CONAMA nº396, de 03 de abril de 2008. Publicado no DOU nº 66, de 07/Abril de 2008, Seção 1, páginas. 64-78. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/Conama/legiabre.cfm?codlegi=52>> Acesso em 02 de novembro 2012.***

BTX GEOLOGIA E MEIO AMBIENTE. ***Investigação detalhada. Processo CETESB 586/RT/P-598.02.DR-06. São Paulo, fevereiro 2007.***

BURBARELLI, R.C.;(2004) **Avaliação da qualidade da água subterrânea e microbiologia do solo em área irrigada com efluente de lagoa anaeróbia.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

CAMARGO, F.A.O. **Caracterização da ação fitotóxica de ácidos orgânicos voláteis sobre a cultura de arroz.** Itaguaí-RS. 126p. Tese (Mestrado em Agronomia) – Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1992.

CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; ROSSIELLO, R.O.P et al, **Produção de ácidos orgânicos voláteis pela planta do arroz sob condições anaeróbias.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. Campinas; v.17;n.3; p.337-342, 1993a.

CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; ROSSIELLO, R.O.P. **Efeito dos ácidos acético e butírico sobre o crescimento de plântulas de arroz.** : Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, V.28, n.9, p. 1011-1018, 1993b.

CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; ROSSIELLO, R.O.P. et al. **Acúmulo de nutrientes pelo arroz influenciado pela incorporação de palha em gleissolo.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.19, n.2, p.243-247, 1995a.

CAMARGO, F.A.O; SANTOS, G.A.; ZONTA, E. **Alterações Eletroquímicas em solos inundados.** Ciência Rural; Santa Maria (RS); v.29; n.1;p171-180, 1999.

CAMARGO, O.A., MONIZ, A.C., JORGE, J.A., VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas.** Campinas, Instituto Agrônomo. p.77. Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada. 2009.

CANTARELLA, H.; VAN RAJJ, B.; COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C. **Determinação de Alumínio, Cálcio e Magnésio trocáveis em extrato de Cloreto de Potássio.** In RAJJ, B., ANDRADE, J.C., CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.

Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. IAC, Campinas. 2001.

CETESB . **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo** – 2009.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria do Estado do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório Técnico Agosto de 2001.

CHE – The Collaborative on Health and the Environment. **Toxicant and Disease Database**. Disponível em: <<http://database.healthandenvironment.org/>> Acesso em: 01 dez.2007.

CHEN. A.; DIERTICH, K.N.; HUO, X.; HO, S. (2010) **Developmental Neurotoxins in E-Waste: An Emerging Health Concern**. Environ Health Perspect 119(4): doi: 10.1289/ehp. 1002452.

CHRISTODOULATOS, C.; KORFIATIS, G.P.; TALIMCIOGLU, N.M.; MOHIUDDIN, M. *Adsorption of pentachlorophenol by natural soils*. **Journal Environment Science Health**., v. A29(5), p. 883-898, 1994.

CHRISTODOULATOS, C.; MOHIUDDIN, M. *Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils*. **Water Environment Research**., v.68, n.3, p. 370-378, 1996.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB (a). **Áreas contaminadas críticas**. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/rela%E7%F5es-de-%E1reas-contaminadas/6-acc>>, Acesso em: 13 de novembro 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB (b). **Pentaclorofenol – Ficha de Informação Toxicológica (FIT)**.. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/pentaclorofenol.pdf>>,

Acesso em: 11 de dezembro 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB (c).
Decisão de Diretoria nº256-2016-E, de 22 de novembro de 2016. Disponível em:
 <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatório/tabela_valores_2015.pdf>.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB (d).
Amostragem do solo: Procedimento 6300. Disponível
 em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/áreas_contaminadas/anexos/download/6300.pdf>. Acesso em? 05/março 2018.

CLEARY R. W. **Águas Subterrâneas .2007.** Disponível
 em:<<http://www.clean.com.br/cleary.pdf>>. Acesso em: 30 de Julho de 2011.

COOKSON, J.T. (1995) **Biorremediation engineering: design and application.** McGraw-Hill, pp.525.

CROSBY, D.G.; IUPAC reports on pesticides: Environmental Chemistry of Pentachlorophenol, **Pure and Applied Chemistry**, v.53, p.1051-1080, 1981..

CORSEUIL H.X.(2004) **Influência do receptor de elétrons na biorremediação de águas subterrâneas contaminadas por derramamentos de gasolina.** In: VI Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis.

CORSEUIL H.X. & MARINS, M.M. (1997) Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?. **Engenharia Sanitária Ambiental.** 50:54, 1997.

CUNHA, M.G. (2008) ***Investigação de rotas de exposição a contaminantes ambientais na Baixada Santista: água e alimentos***. Dissertação de Mestrado em Saúde Coletiva. Universidade Católica de Santos (PUC). Santos (SP).109p.

CVE – Centro de Vigilância Epidemiológica. Manual das Doenças Transmitidas por água e alimentos. ***Contaminantes Químicos/ Intoxicação por Substâncias químicas***. Disponível em: ftp://thp.cve.saude.sp.gov.br/doc_tec/hidrica/ifnet_quimicos.pdf Acesso em: 10 set.2007.

DAL FORNO, R.G. ***Avaliação da poluição do solo por derivados de petróleo e sua remediação***. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, 2006 .

DAQING, W. *et al.* Adsorption of Pentachlorophenol onto Oxide and Clay Minerals. Surface Reaction Model and Environmental Implications. ***Acta Geologica Sinica*** v. 80, n.2, pp. 192-199, April 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. ***Manual de Análises Solos***. 2.ed. Rio de Janeiro.1997. Disponível em:<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos_000fzvhotqk02wx5ok0q43a0ram31wtr.pdf>. Acesso em: 11 de março 2014.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY,. ***Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents***; Virginia, 1994..

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY,. ***Technical and protocol for evaluating natural attenuation fo chlorinceted solvents in ground water***, Ohio, 1998.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY,. ***Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents: fundamentals and field applications***, Washington, 2004.

ESTEVEZ, F.A. ***Fundamentos de Limnologia***-2ª edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2011, 826p.

FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A.. ***Groundwater***. New Jersey: Prentice Hall. 1979.

FERREIRA, M.A. ***Geotécnica Ambiental (Apostila do curso de Engenharia Ambiental)***. São Carlos: UAB/ UFscar, 2012.

FISHER, B. ***Pentachlorophenol: Toxicology and Environmental Fate***. *Journal of Pesticide Reform*. V.11. n.1, pp.1-4, Spring 1991.

FONTANA, A.C. ***A cobertura pedológica e suas relações com a gênese das depressões no terraço Taquarussu***, MS, Brasil. Dissertação de Mestrado. UEM/PR, 2009.

FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE (FUNASA). ***Noções de topografia e numeração predial***. In: FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE. (Org.). *Manual de saneamento*. 3. ed. ver. , Brasília, 2004. p. 372-373.

GASPARINI, F.P. ***Análise da Influência de parâmetros ambientais e antrópicos sobre a dinâmica de aquíferos estuarinos: estudo de caso de área industrial, Cubatão/SP***. Dissertação Mestrado- Universidade Estadual de Campinas- Instituto de Geociências. Campinas, São Paulo:[s.n] 2014.

GAYLARDE, C.C.; BELLINASSO, M.L.; MANFIO, G.P. ***Biorremediação: aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos***. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*; nº 34.2005.

GIMENEZ, L.J.; **Biodegradação de pentaclorofenol por *Trametes villosa* (Sw.).Kreisel: análises bioquímicas e moleculares.** Tese (Doutorado) – Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente – São Paulo, 2011. 105.p.il.

GOÉS, M.A.C.; LUZ, A.B.; POSSA, M.V. **Amostragem In: Tratamento de Minérios.** 4ª edição. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, Dezembro/2004. p 19-51.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA.IBGE.. **Manual Técnico de Pedologia. 2 ed.** Rio de Janeiro, 2007. Disponível em:<http://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursos_naturais/manuais_tecnicos/manual_tecnico_pedologia.pdf> .Acesso em: 09 de Março de 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. **Setor de preservativo de madeiras.** 2006. Disponível em:<<http://www.ibama.gov.br/qualidadeambiental/madeira>>. Acesso em 11 de Julho de 2009.

IBGE. **Manual Técnico de Pedologia.** 3ª Edição. Rio de Janeiro, 2015.430 p.

IBGE. **Censo Demográfico 2010: Características da população e dos municípios – resultados do Universo.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em 17/06/2016.

IRITANI, M.A.; EZAKI.S. **As Águas subterrâneas do Estado de São Paulo.** 2º ed. São Paulo: Secretária do Estado do Meio Ambiente. 2009.104p.

JARDIM, W.F. **Medição e Interpretação de Valores do Potencial Redox (Eh) em Matrizes Ambientais.** Química Nova, vol.37, n.7, p.1233-1235,2014.

LEINZ, V.; AMARAL, S.E. do. **Geologia Geral.** 10 ed. São Paulo: Editora Nacional, 1987.

LEPSCH, I.F. **19 Lições de Pedologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2011.

Lima, C.O., Oliveira, R.C. de **Análise Ambiental de ocupação nas áreas de manguezais no município de Santos-SP**. In: XII Encuentro de Geógrafos de América Latina: Estableciendo puentes en la geografía de Latinoamérica, 2011, Costa Rica. Anais do XII Encuentro de Geógrafos de América Latina: Estableciendo puentes en la geografía. Costa Rica, 2011. v. 1.

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M.L.; SANTIAGO-SILVA, M.. **Avaliação do Risco de Contaminação de Água Subterrânea por Pesticidas: Comparação entre Modelos**. In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Cuiabá: 2004. Disponível

em: <<http://aguassubterraneas.emnuvens.com.br/asubterraneas/issue/view/1186>>.

Acesso em: 03 dezembro 2017.

MACHADO, K.M. G.; MATHEUS, D.R.; MONTEIRO, R.T.R. & BONONI, V.L.R. *Biodegradation of pentachlorophenol by tropical basidiomycetes in soils contaminated with industrial residues*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology** 21: 297-301, 2005.

MARIANO, A.P (2006) **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro, SP.

MARIANO, A.P; ANGELIS, D.F. & BONOTTO, D. M.(2007) *Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel*. **Engenharia Sanitária Ambiental** 12: 296-304.

MARQUES, A. *et al.*. Avaliação preliminar do risco de contaminação ambiental por pesticidas aplicados na área da represa de Boa Esperança. **Cad. Pesq. São Luís**, v. 14, n. 2, p.9-23, jul./dez.2003. Disponível em: <[http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%201\(20\).pdf](http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%201(20).pdf)>. Acesso em 02 dezembro 2012.

MATHEUS, D.R. (2003) ***Otimização da biodegradação de HCB por fungos basidiomicetos em solos contaminadas com resíduos industriais.*** Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 161p.

MATHEUS, D.R. & OKINO, L.K. 1998. ***Utilização de basidiomicetos em processos biotecnológicos.*** In: BONONI, V.L.R.; GRANDI, R.A.P. (Ed). *Zigomicetos, basidiomicetos e deutreromicetos – nocões básicas de taxonomia e aplicações biotecnológicas.* São Paulo: Instituto de Botânica, Secretaria de Estado de Meio Ambiente, 184p.

MATHEUS, D.R.; BONONI, V.L.R. & MACHADO, K.M.G. (2000). ***Biodegradation of hexachlorobenzene by basidiomycetes in soil contaminated with industrial residus.*** World Journal of Microbiology and Biotechnhology 16: 415-421.

MESQUITA, A.C. (2004) ***Uso de técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes.*** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio Janeiro,RJ.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY. ***Organic Chemicals in Natural Waters.*** New York: Springer, 1984. P. 289.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. ***Microbiologia e Bioquímica do Solo.*** 2ªed.-LAVRAS-MG: Editora UFLA, 2002, cap.2,4,729p:il.

NAKAGAWA, L.E. ***Comportamento do herbicida atrazina em solo: Formação e liberação de resíduos ligados.*** São Paulo, Universidade de São Paulo, 1997. 71p. (Tese de Mestrado).

NAKAGAWA, L.E.; ANDREA,M.M. ***Efeito de alterações nas características do solo sobre a degradação de Hexaclorobenzeno.*** R. Bras. Ci. Solo, 30: 575-582, 2006, seção IX.

OLIVEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X. *Processos Redox em glei húmico do Estado do Rio de Janeiro: IV Variação no "Status Redox" (pe+pH) de solos cultivados com arroz alagado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, V.17, n.1, p. 35-39, 1993 a.*

OLIVEIRA, M.F.; PRATES, H.Y & SANS, L.M.A. *Sorção e hidrólise do herbicida flazasulfuron. Planta Daninha, 23:101-113,2005.*

OLIVEIRA, F.R.; MELLO, M.C.; MASSON, I.O.C. *Uso de bactérias redutoras de sulfato no tratamento de efluentes contendo sulfato e metais, [http:// <www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/) >.Acesso em 24/04/2018.*

OLIVEIRA Jr.R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A.; KHAKURAL, B.R.;MULLA, D.J & ROBERT, P.C. (Eds); *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas In: Rev. Solos e Rochas v.19.;n.2. pp. 117-136, 2011*

ORTIGÃO, J.A. *Introdução a Mecânica dos Solos nos Estados Críticos. 3ª. Ed.- São Paulo, 2007.*

PAIVA NETO, J. E. de *et al.* Observações gerais sobre os grandes tipos de solo do Estado de São Paulo. *Bragantia. V.11.n.7-9, pp.227-253, 1951.*

PMC Prefeitura Municipal de Cubatão (2015) *Plano de Manejo do Parque Ecológico do Perequê. Cubatão/SP-PMC-CEPEMA USP 2014-2015.*

PMC Prefeitura Municipal de Cubatão (2012) *Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos . Cubatão/SP –PMC.*

POINTING, S.B. (2001). *Feasibility of bioremediation by White-rot fungi. Applied Microbiology and Biotechnology. 57: 20-33.*

QUAGGIO, J.A. & VAN RAIJ, B. *Determinação do pH em Cloreto de Cálcio e da Acidez Total. In: RAIJ, B., ANDRADE, J.C., CANTARELLA, H.; QUAGGIO,*

J.A. *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. IAC, Campinas. 2001

QUEIROZ, S.; MAXIMINIANO, A.; SIQUEIRA, A.F.; CRUZ, Z.M.A. & RAMOS, A.C. (2007). ***Parâmetros físico-químicos e microbiológicos do processo de atenuação natural monitorada em área contaminada por solventes clorados***. *Natureza online* 5(l): 10-18. [on line] <<http://www.naturezaonline.com.br>>. Acesso em 24/07/2017.

PASCHOAL, A.D. ***Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções*** – 1ªed.- Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 1979. 106p.

PUPLAMPU, Emmaneul L.; DODOO, David K. The photochemical mineralization of pentachlorophenol in a tropical marine environment. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, n. 135, pp. 81–84,2000.

REGINATTO, C.; COLLA, L.M.; THOMÉ, A. ***Biorremediação de Resíduos Oleosos em Solos***- Revista CIATEC- UPF; Vol 3 (2), p.p. 19-31, 2011.

ROCHA, G. ***Mapa de Aguas Subterrâneas do Estado de São Paulo: nota explicativa***. São Paulo: Departamento de Águas e Energia Elétrica, 2005. Mapa Hidrogeológico: Escala 1:1.000.000

ROSA, A.P. ***Processos de biorremediação na mitigação do impacto ambiental, devido a eventuais derrames de óleo na bacia de campos***. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Macaé, RJ, 2001.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C., SANTOS, H.G., ANJOS, L.H.C. ***Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo***. Revista ampliada. SBCS, Viçosa. 5ª edição. 2005.

SÃO PAULO (Estado). **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB**. Curso sobre Procedimentos e Atuação no Gerenciamento de ACs. Março, 2011.

SÃO PAULO (Prefeitura). **Lei n.13.885, de 25 de agosto de 2004**: Estabelece normas complementares ao Plano Diretor Estratégico, institui os Planos Regionais Estratégicos das Subprefeituras, dispõe sobre o parcelamento, disciplina e ordena o Uso e Ocupação do Solo do Município de São Paulo. *São Paulo*.2003. Disponível em:<http://www3.prefeitura.sp.gov.br/cadlem/secretarias/negocios_juridicos/cadlem/integra.asp?alt=06102004L%20138850000>. Acesso em 05 dezembro 2012.

SATO, K.; LEE, S.B. Effect of glycine, glutamate and glucose on proliferation of PCP (pentachlorophenol)- degrading microorganisms in soil. **Soil Science and Plant Nutrition**. v.42. n.4, p.905-910, 2001.

SERADATI,M.R.;KESHAVARZ,T.;LEONTIEVSKY,A.A.;EVANS,C.S.**Transformation of high concentrations of Chlorophenols by the White-rot Basidiomycete Trametes Versicolor immobilized on nylon mesh**.Electronic Journal of Biotechnology, v.6, p.106-114, 2003.

SILVA, A.E.P [et al]. **Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus**. *Acta Amazônica [online]*.vol.38, n.4. pp.733-742, 2008.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica, trad. da 8ª edição. Norte Americana**. Editora: Thomson, São Paulo-SP, 2008.

SUMNER, M.E., MILLER, W.P., KOOKANA, R.S. and HAZELTON, P. **Sodicity, dispersion, and environmental quality. In SUMNER, M.E. and NAIDU, R. (eds) .Sodic Soils - Distribution, Properties, Management and Environmental Consequences**. Oxford University Press, New York, 1998, p.149-172.

TIAN-YEN, Y. **Soil and plants** In: TIAN-YEN, Y., *Physical Chemistry of paddy soils*. Berlim: Springer-Verlag, 1985, pp.197-214.

UNITED STATES. 1999. **Departmente of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health. National Toxicology Program (NTP).** Toxicology and Carcinogenesis Studies of Pentachlorophenol (CAS NO.87-86-5) in F334/N Rats (Fedd Studies). Technical Report Series No. 483. NIH Publication No. 97-3973. Research Triangle Park, NC, 232 p.

USEPA. **Ecosystems Research. EPA on line Tools For Site Assesment Calculations – One Dimension Flow Model.** 2008. Disponível em <<http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/aquifer.html>>. Acesso em 15 outubro 2012.

VAZ. L.F. **Classificação Genética dos Solos e dos Horizontes de Alteração de Rochas em Regiões Tropicais.** In: Rev. Solos e Rochas v.19.;n.2. pp. 117-136, 1996.

VACONDO, B. **Biodegradação do pesticida pentaclorofenol por uma linhagem de Fungo Marinho isolada da ascídia Didemnum ligulum.** Dissertação (Mestrado). Ufscar Universidade Federal de São Carlos- São Carlos: UFscar, 2014, 94f.

VIEIRA, M.A.; SANTOS,J.P.; GALBE, F.G. **Trabalho em contato com pentaclorofenol (The work in contact with pentachlorophenol).** Revista Brasileira de Saúde, 1981.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade da água e ao tratamento de esgoto. V1; 3ªedição.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WALKLEY, A. & BLACK, I.A. **An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method.** Soil Sci., 37:29-38, 1934.

WARITH, M.A.; FERNANDES, L.; LA FORGE, F. **Adsorption of pentachlorophenol on organic soil.** *Hazardous Waste & Hazardous Materials*. V. 10, n. 1, p. 13-25, 1993.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). ***Ecotoxicologia Aquática – Principios e Aplicações***. São Carlos, SP: Rima Editora, 2008. 478p.

ZHENG, Weiwei *et al.* **Global Trends and Diversity in Pentachlorophenol Levels in the Environment and in Humans: A Meta-Analysis.** *Environ. Sci. Technol.* v.45, n.11, pp 4668–4675, 2011.

USDA.

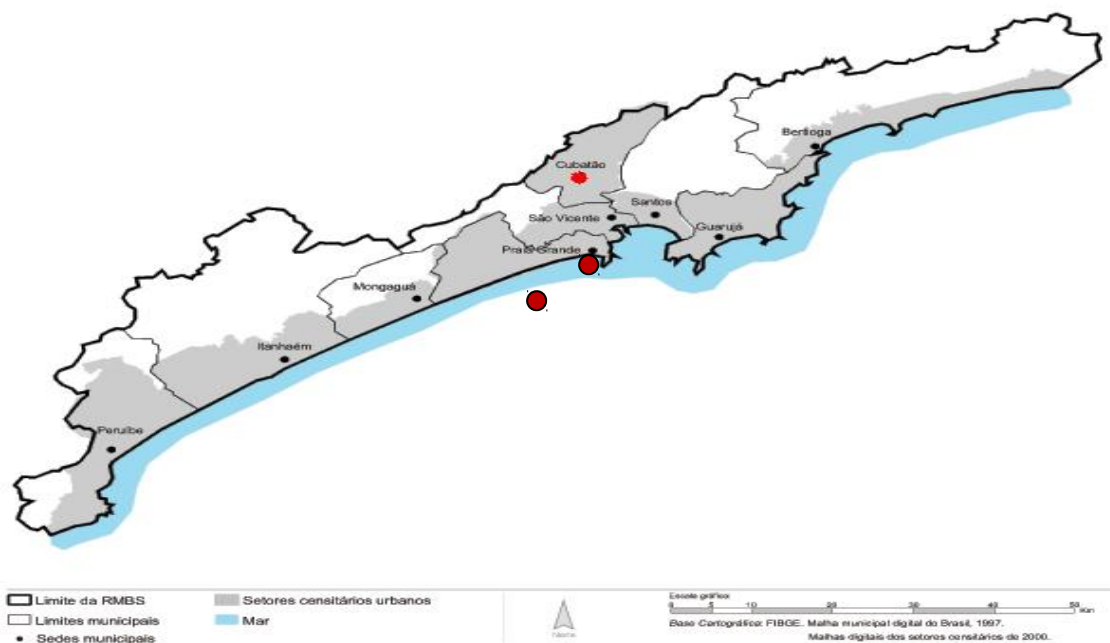
Calculation

triangle

Textural.<https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/survey/?cid=nrcs142p2_054167>. Acesso em 18/05/2018

ANEXO A – Localização de Cubatão e São Vicente na RM SSP

Figura 33. Localização de Cubatão e São Vicente na Região Metropolitana de Santos.



Fonte: http://www.nepo.unicamp.br/vulnerabilidade/atlas/atlas_santos/Atlas_Final/index.htm

ANEXO B – Localização do Parque Ecológico do Perequê

Figura 34- Localização do parque ecológico do pereque (Cubatão/SP)



Fonte: Google Earth, 2018

ANEXO C – Média anual dos índice de qualidade da água

Na TABELA 10 apresenta a Média Anual dos Índices de Qualidade da Água (de acordo com os Relatórios de Águas Interiores da CETESB, 2002-2011).

Local	Índices	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Canal de Fuga II	IQA	80	76	80	68	77	70	73	78	72	76
	IAP	-	64	67	60	45	29	42	28	38	49
	IVA	3,7	5,4	4,8	6,7	6,7	5,6	6,1	8,2	6,0	4,5
Rio Cubatão	IQA	65	64	69	52	65	62	65	63	62	65
	IAP	51	77	51	57	39	43	52	63	62	50
	IVA	3,8	3,9	3,7	4,4	3,0	3,1	2,6	5,0	2,9	1,8
Rio Cubatão	IQA	55	49	58	55	56	59	56	58	58	58
	IAP	43	-	57	54	54	59	-	-	-	-
	IVA	6,1	5,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Rio Perequê	IQA	-	-	58	67	67	65	62	69	62	71
	IAP	-	-	-	65	55	67	-	-	-	-
	IVA	-	-	-	4,6	3,8	3,1	3,3	-	3,2	2,3
Legenda		ótima	boa	regul.	ruim	péss.					






Legenda: IQA- Índice de Qualidade das Águas; IAP- Índice de Qualidade de Água para fins de Abastecimento Público; IVA- Índice de Qualidade de Água para Proteção da Vida Aquática. Fonte: Plano de Manejo do PEP, (2014-2015).

ANEXO D – Evolução do IQA por Ponto de Monitoramento em Cubatão/SP

No tabela 11 ilustra a Evolução do IQA, por ponto de monitoramento em Cubatão/SP; sendo que o Índice de Qualidade da Água (IQA)- oferece um indicativo classificatório de variáveis de qualidades específicas, de acordo com os seus múltiplos usos. Os resultados dos índices utilizados pela CETESB, dos anos de 2006 a 2011, são apresentados, para cada um dos pontos de monitoramento existentes em cubatão.

Corpo Hídrico	Ponto de Monitoramento	Média do IQA (Anos)					
		2006	2007	2008	2009	2010	2011
Canal de Fuga II da UHE Henry Borden	CFUG02900	77	70	73	78	72	76
Reserv. Capivari-Monos	CAMO00900	73	64	71	70	61	71
Rio Branco	ANCO02900	-	39	48	53	52	51
Rio Branco (Itanhaém)	BACO02950	-	-	-	66	63	69
Rio Canal Barreiros	REIS02900	-	49	57	56	54	55
Rio Cubatão	CUBA02700	65	62	65	63	62	65
	CUBA03900	56	59	56	58	58	58
Rio Guaratuba	TUBA02900	-	57	61	63	67	67
Rio Itaguaré	ITAE02900	-	59	61	62	65	67
Rio Itanhaém	NAEM02900	-	48	59	56	56	62
Rio Itapanhaú	IPAU02900	-	59	54	56	63	63
Rio Mogi	MOJI02800	55	44	47	55	50	50
Rio Perequê	PERE02900	67	65	62	69	62	71
Rio Piaçaguera	PIAC02700	35	34	43	45	39	43
Rio Preto	PETO02900	-	41	53	48	50	56

Legenda – Índice de Qualidade de Água -IQA

Ótima  Boa  Regular  Ruim  Péssima 

Fonte: CETESB. Relatório de qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo (2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012).

ANEXO E – Jornal A Tribuna- matéria “Rio Perequê, em Cubatão, apresenta espuma branca”

Rio Perequê, em Cubatão, apresenta espuma branca

Esta é segunda vez desde sábado que o fenômeno gerado por excesso de detergente e sabão é visível no local

EDUARDO BRANDÃO

24/06/2015 - 20:43 - Atualizado em 24/

Já sob risco de perder a bandeira verde (que atesta a balneabilidade da água), o rio Perequê, em Cubatão, sofreu outro revés: voltou a acumular espuma branca, na manhã desta quarta-feira (24). Esta é segunda vez desde sábado que o fenômeno gerado por excesso de detergente e sabão é visível no local, considerado a praia do cubatense.

O acúmulo do material contaminante ameaça a qualidade do manancial, que faz parte do Parque Ecológico do Perequê. Técnicos da Secretaria municipal de Meio Ambiente e Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cesteb) recolheram, hoje, amostras da água para identificar a origem do poluente.

Segundo o titular da pasta, Rafael Abreu, a análise verificará se “há implicações à qualidade da água e à saúde do ecossistema”. Ele explica que o detergente impede a decantação e a deposição de sedimentos no leito do rio. Assim, reduz a tensão superficial e propicia formação de espuma, diminuindo a oxigenação da água. O fato pode interferir na vida aquática, humana e na vegetação ribeirinha.

De forma preliminar, agentes da Cetesb indicam que o fenômeno pode estar associado à baixa vazão da água e à presença de esgoto doméstico não tratado descartado no rio. Por estar em área de proteção permanente, não há residências próximas ao fluxo das águas.

Uma teoria de ambientalistas culpa o sistema de vazão da água do Reservatório Billings, no Planalto, como origem da espuma. A água da vazão desemboca no Rio Pequeno, que, por sua vez, deságua no Perequê. A Empresa Metropolitana de Águas e Energia, gestora do complexo, descarta a hipótese.

Em nota, afirma que a descarga da Billings não é realizada há cinco anos. “Não há passagem de água por aquele dispositivo e desconhece o que causa o fenômeno observado e as implicações disso para a região”, diz o comunicado.

Qualidade da água

A espuma reduz a oxigenação da água, interferindo em fauna e flora, de acordo com a Cetesb. Localizado entre as indústrias do Polo e a Mata Atlântica, o núcleo de preservação é uma das principais atrações da Cidade no verão. Desde 2004, quando teve início a séria histórica anual de mediação da qualidade da água, o local tem avaliações boas ou excelentes. Somente em 2013, a análise passou a ser semanal.

Na avaliação do ano passado, divulgada há duas semanas, o Perequê ficou por três semanas, entre maio e abril, na condição de imprópria. O nível de

enterococos (indicador bacteriano de contaminação fecal) acima do recomendado rendeu uma avaliação Regular. A Cetesb indica “origem difusa”, por chuvas ocorridas em dias anteriores à coleta, para o aumento da poluição nas águas.

Fonte: <http://www.atribuna.com.br/noticias/detalhe/noticia/rio-pereque-em-cubatao-apresenta-espuma-branca/?cHash=f40126ef9bfc75ffb70f8ff1fbe75e31> Acesso em 26/04/2018 ;Rio Perequê, em Cubatão, apresenta espuma branca - A Tribuna

ANEXO F– Ação Civil Pública Contra a RHODIA S/A

Ação Civil Publica contra a RHODIA S/A

AÇÃO CIVIL PÚBLICA. Cubatão. Parque Ecológico do Perequê. Contaminação do solo e das águas subterrâneas por compostos organoclorados. Recuperação ambiental.

Indenização. 1. Ilegitimidade passiva. As condições da ação se aferem pelo que a inicial contém, abstraídas as razões do pedido. A Rhodia é sucessora da empresa Clorogil, acusada pelo autor de ter dado início à disposição irregular de resíduos químicos. Neste contexto, não há como excluí-la do pólo passivo em ação na qual se busca a recuperação ambiental pelos danos provocados pela referida conduta iniciada por sua antecessora. 2. Cerceamento de defesa. O processo tramitou por 21 anos. A perícia realizada na medida cautelar de antecipação de provas foi submetida ao contraditório nesta ação civil pública. A ré teve amplo acesso e oportunidade para se manifestar acerca dos laudos elaborados pela CETESB no curso da lide. O julgamento antecipado da lide e o indeferimento de provas inúteis, desnecessárias ou protelatórias não cerceiam a defesa, nos termos dos art. 130 e 330 do CPC. 3. Interesse processual. O fato de a ré ter adotado medidas para remover e incinerar os resíduos poluentes do solo e da água não afasta o interesse processual do Ministério Público se a recomposição ambiental não foi, no sentir do autor, integralmente concluída. A oferta de contestação pela improcedência da ação é suficiente aflorar a necessidade da prestação jurisdicional. Preliminar afastada. 4. Cumulação de pedidos. O art. 3º da LF nº 7.347/85, ao prever que a ação civil pública poderá ter por objeto a condenação em dinheiro ou o cumprimento de obrigação de fazer ou não fazer, não veda a cumulação de pedidos em uma mesma ação. Alegação rejeitada. 5. Prescrição. Afasta-se a prescrição, não porque a ação ambiental seja imprescritível, mas porque o dano permanente prorroga o prazo prescricional, enquanto existente. Alegação rejeitada. 6. Recuperação ambiental. Reconhecimento do pedido. A ré se conformou com a concessão da liminar e atendeu, no curso da lide, à quase todas as exigências da CETESB para recuperação da área contaminada. Trata-se de reconhecimento do pedido de recomposição ambiental. Responsabilidade da ré, ademais, comprovada nos autos. Pedido procedente. 7. Indenização. Dano ambiental. Não há fundamento para a indenização do dano ambiental em si, do direito difuso, ante a afirmação da CETESB de possibilidade de recuperação ambiental; e a Câmara Ambiental tem afirmado repetidas vezes que a indenização é forma subsidiária nos casos de danos irreparáveis, de impossível recomposição ambiental. Procedência. Recurso da ré provido em parte apenas para afastar a condenação de indenizar os danos irreparáveis.

(TJ-SP - APL: 00000595719908260157 SP 000005957.1990.8.26.0157, Relator: Torres de Carvalho, Data de Julgamento: 31/01/2013, 1ª Câmara Reservada ao Meio Ambiente, Data de Publicação: 07/02/2013)

ANEXO G - Legislação aplicada às áreas contaminadas

Dentre as legislações relacionadas o tema, destacam-se e merecem destaque aquelas com abrangência federal (Resolução CONAMA 420/2009; Resolução CONAMA 396/2008 e Resolução CNRH 92/2008); e estadual (Decisão de Diretoria CETESB 195/2005 e Decreto 32955/1991 regulamenta a Lei nº 6.134, de 02/JULHO/1988)- São Paulo Prefeitura .Lei 13885 (25/08/2004).

A resolução CONAMA 420/2009 dispõe acerca dos critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por estas em decorrência de atividades antrópicas. Em seu capítulo IV estão presentes as diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas:

(...)Art. 23. Para o gerenciamento de áreas contaminadas o órgão ambiental competente deverá instruir procedimentos e ações de investigação e de gestão, que contemplem as seguintes etapas, conforme ilustrado no Anexo III:

I – Identificação: etapa em que serão identificadas áreas suspeitas de contaminação com base em avaliação preliminar, e, para aquelas em que houver indícios de contaminação, deve ser realizada uma investigação confirmatória, as expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes.

II – Diagnóstico: etapa que inclui a investigação detalhada e avaliação de risco, as expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes, com objetivo de subsidiar a etapa de intervenção, após a investigação confirmatória que tenha identificado substâncias químicas em concentrações acima do valor de investigação.

III – Intervenção: etapa de execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico, bem como o monitoramento da eficácia das ações executadas, considerando o uso atual e futuro da área, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes.

Art. 24. Será considerada Área Suspeita de Contaminação – AS, pelo órgão ambiental competente, aquela em que, após a realização de uma avaliação preliminar, forem observados indícios da presença de contaminação ou identificadas condições que possam representar perigo.

Art. 25. Será declarada Área Contaminada sob Investigação –AI, pelo órgão ambiental competente, aquela em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatório, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas acima dos valores de investigação.

No que diz respeito às águas subterrâneas, é a Resolução CONAMA 396/2008 que as classifica e propõe diretrizes ambientais para enquadramento (CONAMA 396/2008):

Art. 26. Nos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, em que as águas subterrâneas estão enquadradas em Classe 5, poderá ser admitida a injeção direta mediante controle dos órgãos competentes, com base em estudos hidrogeológicos apresentados pelo interessado, demonstrando que a injeção não provocará alteração da condição de qualidade em relação ao enquadramento das águas subterrâneas adjacentes, sobrejacentes e subjacentes, por meio de monitoramento.

Art. 27. A aplicação e disposição de efluentes e de resíduos no solo deverão observar os critérios e exigências definidos pelos órgãos competentes e não poderão conferir às águas subterrâneas características em desacordo com o seu enquadramento.

§ 1º A aplicação e a disposição, referidas no caput, não serão permitidas nos casos em que as águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porções desses estejam enquadrados na Classe Especial.

§ 2º A aplicação e a disposição serão precedidas de plano específico e programa de monitoramento da qualidade da água subterrânea a serem aprovados pelo órgão competente.

Art. 28. O enquadramento das águas subterrâneas dar-se-á de acordo com as normas e procedimentos definidos pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH e Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos observadas as diretrizes ambientais apresentadas neste Capítulo.

Parágrafo único. De acordo com a Resolução, o enquadramento das águas subterrâneas nas classes será efetuado com base nos usos preponderantes mais restritivos atuais ou pretendidos, exceto para a Classe 4, para qual deverá prevalecer o uso menos restritivo.

Art. 29. O enquadramento das águas subterrâneas será realizado por aquífero, conjunto de aquíferos ou porções desses, na profundidade onde estão ocorrendo as captações para os usos preponderantes, devendo ser considerados no mínimo:

I – a caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica;

II – a caracterização da vulnerabilidade e dos riscos de poluição;

III – o cadastramento de poços existentes e em operação;

IV – o uso e a ocupação do solo e seu histórico;

V – a viabilidade técnica e econômica do enquadramento;

VI – a localização das fontes potenciais de poluição; e

VII – a qualidade natural e a condição de qualidade das águas subterrâneas.

Art. 30. Nos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porções desses, em que a condição de qualidade da água subterrânea esteja em desacordo com os padrões exigidos para a classe do seu enquadramento, deverão ser empreendidas ações de controle ambiental para a adequação da qualidade da água à sua respectiva classe, exceto para as substâncias que excedam aos limites estabelecidos devido à sua condição natural.

§ 1º As ações de controle ambiental referidas no caput deverão ser executadas em função das metas do enquadramento, podendo ser fixadas metas progressivas intermediárias.

§ 2º A adequação gradativa da condição da qualidade da água aos padrões exigidos para a classe deverá ser definida levando-se em consideração as tecnologias de remediação disponíveis, a viabilidade econômica, o uso atual e futuro do solo e das águas subterrâneas, devendo ser aprovada pelo órgão ambiental competente.

§ 3º Constatada a impossibilidade da adequação prevista no parágrafo anterior, deverão ser realizados estudos visando o reenquadramento da água subterrânea.

Já a Resolução CNRH 92/2008, apesar de também abordar as águas subterrâneas, visa estabelecer critérios e procedimentos gerais para proteção e conservação das águas subterrâneas no território brasileiro (CNRH 92/2008):

Art. 10. Programas de monitoramento qualitativo e quantitativo das águas subterrâneas devem ser implementadas com ênfase nas áreas de:

I – proteção;

II – restrição e controle;

III – influência de empreendimento que apresentem potencial de poluição e risco de contaminação;

IV – risco geotécnico;

V – superexploração;

VI – intrusão marinha;

VII – recarga e descarga; e

VIII – recarga artificial.

Parágrafo único. Os órgãos gestores dos recursos hídricos em articulação com os órgãos ambientais e de saúde poderão exigir dos usuários o monitoramento da água subterrânea outorgada nessas áreas.

Art. 11. As informações decorrentes da aplicação desta resolução deverão ser integradas aos sistemas estaduais de informações e incorporadas ao Sistema Nacional de Informações de Recursos Hídricos.

A Decisão de Diretoria CETESB 195/2005 dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001. A seguir estão alguns artigos dessa decisão (DD CETESB 195/2005):

Artigo 1º - Aprovar os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, constantes do Anexo Único que integra esta Decisão de Diretoria, em substituição à Tabela de Valores Orientadores aprovada pela Decisão de Diretoria nº 014-01-E, 26 de Julho de 2001, e publicada no Diário Oficial do Estado, Empresarial; de 26 de Outubro de 2001, continuando em vigor o Relatório “Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, também aprovado pela Decisão de Diretoria nº 014-01-E.

Parágrafo Único – Os Valores Orientadores aprovados por este artigo deverão ser revisados em até 4 (quatro) anos, ou a qualquer tempo, e submetidos à deliberação da Diretoria Plena da CETESB.

Artigo 2º - No prazo de 6 meses, contado da publicação desta Decisão de Diretoria, as áreas técnicas competentes deverão submeter à Deliberação da Diretoria proposta de Norma Técnica CETESB, dispondo sobre a atualização do Relatório “Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”; de que trata a Decisão de Diretoria nº 014-01-E.

Artigo 3º - Os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas – 2005 deverão ser adotados, no que couber, em todas as regras pertinentes da CETESB e nas Normas Técnicas, já editadas ou a serem publicadas, especialmente as Normas Técnicas P 4.230 (agosto de 1999) e P 4.233 (Setembro de 1999); com alterações posteriores, que dispõem respectivamente, sobre a “Aplicação de lodos de Sistemas de Tratamento Biológico em Áreas Agrícolas – Critérios para Projeto e Operação” e “Lodos de Curtumes – Critérios para o Uso em Áreas Agrícolas e Procedimentos para Apresentação de Projetos”, que utilizem Valores Orientadores para a fixação de limite de concentração de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas por elas estabelecido.

Artigo 4º - As áreas contaminadas somente serão reclassificadas nos casos em que todos os valores de Intervenção (VI) das substâncias responsáveis pela contaminação tenham sofrido alteração.

Artigo 5º - A Diretoria de Controle de Poluição Ambiental, no prazo de 160 dias, contado da publicação desta Decisão de Diretoria, deverá fixar procedimento técnico-administrativo adequado as suas ações de controle aos novos Valores de Intervenção (VI)

Artigo 6º - Esta Decisão de Diretoria entra em vigor na data de sua publicação, surtindo seus efeitos na seguinte conformidade:

I – a partir de 1º de Junho de 2006 – aplicação dos Valores de Intervenção (VI) para as substâncias que, em relação aos publicados em 2001, tenham sofrido alteração para valores mais restritivos;

II – a partir da publicação desta Decisão – aplicação dos Valores de Intervenção (VI) para as substâncias que, em relação aos publicados em 2001, tenham mantidos os valores anteriores ou que tenham sofrido alteração para valores menos restritivos, bem como dos Valores de Intervenção para as novas substâncias relacionadas no Anexo Único que integra esta Decisão de Diretoria.

O Decreto 32955/1991 regulamenta a Lei nº 6.134, de 2 de Junho de 1988, que dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Os artigos 4º, 6º e 14º a 17º dessa Lei focam na questão dos resíduos sólidos:

Artigo 4º - Incluem-se no gerenciamento das águas subterrâneas as ações-correspondentes:

I – à avaliação dos recursos hídricos subterrâneos e ao planejamento do seu aproveitamento racional:

II – à outorga e fiscalização dos direitos de uso dessas águas;

III – à aplicação de medidas relativas à conservação dos recursos hídricos subterrâneos.

Artigo 6º - Para os efeitos deste decreto são adotadas as seguintes definições:

XII – usuário: o proprietário ou detentor de poço, sistema de poços ou de captação de águas subterrâneas.

Artigo 14 – Nenhuma atividade desenvolvida poderá poluir, de forma intencional ou não, as águas subterrâneas.

Artigo 15 – Todos os projetos de implantação de empreendimentos de alto risco ambiental: Pólo Petroquímico, Carboquímico e Cloroquímico, Usinas Nucleares; e quaisquer outras fontes de grande impacto ambiental ou de periculosidade e risco para as águas subterrâneas deverão conter uma detalhada caracterização da hidrogeologia e vulnerabilidade de aquíferos, assim como medidas de proteção a serem adotadas.

Artigo 16º - Os resíduos sólidos, líquido ou gasosos, somente poderão ser transportados ou lançados se não poluírem águas subterrâneas.

Artigo 17º - Os projetos de disposição de resíduos no solo devem conter descrição detalhada da caracterização hidrogeológica de sua área de localização, que permitia a perfeita avaliação de vulnerabilidade das águas subterrâneas, assim como a descrição detalhada das medidas de proteção a serem adotadas.

§ 1º - As áreas onde existirem depósitos de resíduos no solo devem ser dotadas de monitoramento das águas subterrâneas, efetuado pelo responsável pelo empreendimento, a ser executado conforme plano aprovado pela CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, e que deverá conter:

1 – a localização; e os detalhes construtivos do poço de monitoramento;

2 – a forma de coleta das amostras, frequência, parâmetros a serem observados e o método analítico;

3 – a direção, espessura e o fluxo do aquífero freático e possíveis interconexões com outras unidades aquíferas.

Por abordarem a questão da classificação e apresentarem valores orientadores, as resoluções CONAMA (396/2008 e 420/2009) e a CETESB 195/2005 acabam sendo as legislações mais empregadas para o gerenciamento de áreas contaminadas (**FIGURA 24**). É importante destacar que as decisões de Diretoria da CETESB apresentam parâmetros mais restritivos que os das Resoluções CONAMA. Assim, os valores expressos nessas legislações servirão como parâmetros para análise dos dados em etapas futuras.

Além das legislações citadas, também merece destaque o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB, o qual tem por objetivo divulgar “informações sobre a sistemática adotada para o gerenciamento integrado dessas áreas e articular todos os atores envolvidos”. Os capítulos de I a VII versam respectivamente sobre Aspectos Gerais, Bases Legais, Identificação de Áreas Potencialmente Contaminadas, Cadastro de Áreas Contaminadas, Avaliação Preliminar, Investigação Confirmatória e Priorização. Os demais capítulos – (VIII – Investigação Detalhada, IX – Avaliação de Risco, X – Investigação para Remediação, XI – Projeto de Remediação e XII – Remediação) Também se encontram disponibilizados online, mas em versão preliminar